

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANA MEIRELES HACKBART

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO FENOL-
ÁGUA-SOLVENTE: OBTENÇÃO E MODELAGEM TERMODINÂMICA.**

CURITIBA

2007

LUCIANA MEIRELES HACKBART

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS CONTENDO FENOL-ÁGUA-
SOLVENTE: OBTENÇÃO E MODELAGEM TERMODINÂMICA.**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia,
Setor de Tecnologia da Universidade
Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Processos
Químicos e Térmicos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Curitiba

2007

Aos meus pais, Luiz Delfino e Dulseara,
pelo apoio, compreensão, carinho e amor.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Luiz Fernando de Lima Luz Jr., pela orientação, compreensão, incentivo e dedicação em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho e por sua amizade.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, PIPE, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Fundação Araucária e Capes, pelo apoio financeiro.

À minha família, que está sempre comigo e que eu amo tanto.

Ao meu namorado, Gustavo, e sua família pelo apoio direto e indireto na realização deste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação, Aleksandra, Artem, Bibiana, Emerson, Marisa, Nice, Patrícia e em especial à Camila, pelo apoio mútuo e amizade.

Ao pessoal do LCAUT: André, Nicole, Tatiana, professor Yamamoto e em especial à Lílian, pela ajuda, sugestões, apoio e dedicação.

À Katiane por estar sempre disposta a ajudar e pelo companheirismo.

A todos aqueles que embora não tenham sido mencionados contribuíram de alguma forma na execução deste trabalho.

Resumo

O processo de separação líquido-líquido mais utilizado industrialmente é a extração por solventes. Para representar o equilíbrio de fases deste processo são empregados modelos de coeficiente de atividade. Esses modelos, por sua vez, possuem parâmetros de interação intermoleculares que precisam ser previamente determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido. Neste contexto, foi realizado um estudo de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários: água + fenol + tolueno a 20, 26 e 35°C e água + fenol + metil-isobutil-cetona (MIBC) a 26°C. Os limites de miscibilidade ou a curva binodal para estes sistemas foram obtidos pelo método da determinação do ponto de turbidez. Os dados para a construção das linhas de amarração foram determinados pela preparação de misturas de concentrações conhecidas dos três componentes na região de formação de duas fases. Estas misturas, após agitação, foram mantidas em repouso até a total separação das fases. Esperou-se que o equilíbrio fosse atingido e, então, amostras de ambas as fases foram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa. Para as análises utilizou-se uma coluna resistente à água em conjunto com as técnicas de calibração externa e normalização para a estimativa do teor de água. Assim, foram determinadas as concentrações de cada componente nas fases orgânica e aquosa. Posteriormente, os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos de predição dos coeficientes de atividades NRTL e UNIQUAC com estimativa dos parâmetros de interação moleculares.

Palavras-Chave: Equilíbrio líquido-líquido, Equilíbrio de Fases, Sistema Ternário, Fenol, NRTL, UNIQUAC.

Abstract

The most used liquid-liquid separation process in the industry is the solvent extraction. In order to represent this process, models of activity coefficients are used to calculate the liquid-liquid equilibria of the components to be used. These models have molecular interaction parameters that had to be previously determined from experimental data of the liquid-liquid equilibria. In this context, a liquid-liquid equilibria study of the ternary systems water + phenol + toluene at 20°C, 26°C and 35°C, and water + phenol + metil-isobutil-ketone (MIBC) at 26°C, was carry out. The solubility curve of these systems were determined by the cloud point method. Tie-lines data were determined by preparing mixtures of known concentrations for the three components in the heterogeneous region of the ternary diagram. After agitation these mixtures had been left to settle down to separate the phases. After the equilibrium was reached, samples of both phases were withdraw and analyzed by gas chromatography. For the analyses, it was used a water resistant column in set with techniques of external calibration and normalization for estimate the water concentration. Thus, the concentrations of each component in organic and aqueous phases were determined. These experimental data were correlated through NRTL and UNIQUAC prediction activity coefficients models to estimate the molecular interaction parameters.

Keywords: Liquid-liquid equilibria, Phase equilibria, Ternary System, Phenol, NRTL, UNIQUAC

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Fórmula estrutural do fenol	4
Figura 2.2 – Leitura do Diagrama Ternário.....	16
Figura 2.3 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1.	18
Figura 2.4 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.	19
Figura 2.5 – Outros casos de equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.....	20
Figura 2.6 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 3.	21
Figura 2.7 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 4.	21
Figura 2.8 – Esquema de um cromatógrafo à gás	28
Figura 2.9 – Cromatograma	29
Figura 3.1 – Esquema da célula de equilíbrio	36
Figura 3.2 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o tolueno na temperatura de 20°C (valores em frações mássicas)	42
Figura 3.3 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o tolueno na temperatura de 20°C (valores em frações mássicas)	42
Figura 3.4 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o tolueno na temperatura de 26°C (valores em frações mássicas).	43
Figura 3.5 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o tolueno na temperatura de 26°C (valores em frações mássicas).	43
Figura 3.6 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o tolueno na temperatura de 35°C (valores em frações mássicas).	44
Figura 3.7 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o tolueno na temperatura de 35°C (valores em frações mássicas).	44

Figura 4.1 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase orgânica para as análises a T=20,3°C.....	55
Figura 4.2 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase aquosa para as análises a T=20,3°C.....	55
Figura 4.3 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase orgânica para as análises a T=26,01°C.....	56
Figura 4.4 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase aquosa para as análises a T=26,01°C.....	56
Figura 4.5 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase orgânica para as análises a T=35,59°C.....	57
Figura 4.6 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase aquosa para as análises a T=35,59°C.....	57
Figura 4.7 – Curva de calibração para o fenol (▲) e MIBC (●) na fase orgânica para as análises a T=26,01°C.....	58
Figura 4.8 – Curva de calibração para o fenol (▲) e MIBC (●) na fase aquosa para as análises a T=26,01°C.....	58
Figura 4.9 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (●) obtidas para o sistema água + fenol + tolueno com T=20,3°C.....	63
Figura 4.10 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (●) obtidas para o sistema água + fenol + tolueno com T=26,01°C.....	63
Figura 4.11 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (●) obtidas para o sistema água + fenol + tolueno com T=35,59°C.....	64
Figura 4.12 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (●) obtidas para o sistema água + fenol + MIBC com T=26,01°C.....	64

Figura 4.13 – Visualização do teste de repetitividade: ponto 1(□), ponto 2(+), ponto 3(●) e ponto 4(▲).....	67
Figura 4.14 – Gráfico $D_2 \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●), água + fenol + tolueno a 35,59°C (+) e água + fenol + MIBC a 26,01°C (▲).	70
Figura 4.15 – Gráfico $S \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●) e água + fenol + tolueno a 35,59°C (+).	71
Figura 4.16 – Gráfico $S \times w_{21}$ do sistema água + fenol + MIBC a 26,01°C (▲).	72
Figura 4.17 – Gráficos $D_2 \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●), água + fenol + tolueno a 35,59°C (+) e água + fenol + MIBC a 26,01°C (▲). Esquerda: gráfico obtido através da simulação; direita: gráfico dos dados experimentais.	73
Figura 4.18 – Gráfico $S \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●) e água + fenol + tolueno a 35,59°C (+). Esquerda: gráfico obtido através da simulação; direita: gráfico dos dados experimentais.	73
Figura 4.19 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + tolueno a 20,3°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC	82
Figura 4.20 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + tolueno a 26,01°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC	83

Figura 4.21 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + tolueno a 35,59°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC84

Figura 4.22 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + MIBC a 26,01°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC85

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Classificação da toxidez de acordo com o valor da DL_{50}	6
Tabela 3.1 – Custo e Ponto de Ebulição dos solventes	34
Tabela 3.2 – Valores das temperaturas usadas na calibração do banho	37
Tabela 3.3 – Valores para o cálculo da variação da balança	38
Tabela 3.4 – Comparação das densidades obtidas na literatura e medidas no densímetro a 20°C	39
Tabela 3.5 – Fatores utilizados na equação 3.4 para o cálculo da densidade de acordo com a temperatura	40
Tabela 4.1 – Frações mássicas dos componentes água, fenol e tolueno para as curvas binodais experimentais dos sistemas nas temperaturas de 20,3°C e 26,01°C.	53
Tabela 4.2 – Frações mássicas dos componentes água, fenol e tolueno para a curva binodal experimental do sistema na temperatura de 35,59°C.....	53
Tabela 4.3 – Frações mássicas dos componentes fenol, água e metil iso-butil cetona (MIBC) para a curva binodal experimental do sistema na temperatura de 26,01°C.	54
Tabela 4.4 – Correlações das curvas de calibração.....	59
Tabela 4.5 – Frações mássicas dos pontos de mistura dos experimentos.	60
Tabela 4.6 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + tolueno (3) a 20,3°C.	61
Tabela 4.7 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + tolueno (3) a 26,01°C.	61

Tabela 4.8 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + tolueno (3) a 35,59°C.....	61
Tabela 4.9 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + MIBC (3) a 26,01°C.....	62
Tabela 4.10 – Teste de repetitividade de injeção	66
Tabela 4.11 – Pontos para a visualização do teste de repetitividade	67
Tabela 4.12 – Valores de temperaturas obtidas no teste	68
Tabela 4.13 – Valores dos coeficientes de partição para o fenol (D ₂) e fator de separação (S) para os sistemas água + fenol + tolueno	69
Tabela 4.14 – Valores dos coeficientes de partição para o fenol (D ₂) e fator de separação (S) para os sistemas água + fenol + MIBC.	69
Tabela 4.15 – Valores de a , b e R^2 das correlações de Othmer-Tobias e Hand para os sistemas água + fenol + solvente.	75
Tabela 4.16 – Valores de r , q e q' para os componentes: água, fenol, tolueno e MIBC.	76
Tabela 4.17 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 20,3°C na fase orgânica.....	77
Tabela 4.18 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 20,3°C na fase aquosa.....	77
Tabela 4.19 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 26,01°C na fase orgânica.....	77
Tabela 4.20 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 26,01°C na fase aquosa.....	78
Tabela 4.21 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 35,59°C na fase orgânica.....	78

Tabela 4.22 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 35,59°C na fase aquosa.....	78
Tabela 4.23 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + MIBC a 26,01°C na fase orgânica.....	79
Tabela 4.24 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + MIBC a 26,01°C na fase aquosa.....	79
Tabela 4.25 – Parâmetros de interação binária do modelo de NRTL e valor dos desvios RMSD entre os dados experimentais e calculados para os sistemas estudados.....	80
Tabela 4.26 – Parâmetros de interação binária do modelo de UNIQUAC e valor dos desvios RMSD entre os dados experimentais e calculados para os sistemas estudados.....	80
Tabela 4.27 – Massas moleculares dos componentes envolvidos no estudo.	81

Lista de Siglas e Símbolos

DL_{50}	Dose Letal Média
D_i	Coeficiente de distribuição para o componente i
w_{i3}	Fração mássica do componente i na fase orgânica
w_{i1}	Fração mássica do componente i na fase aquosa
x_i	Fração molar do componente i
S	Fator de separação
T	Temperatura
P	Pressão
V	Volume
S	Entropia
N_i	Número de moles do componente i
R	Constante dos gases
F	Número de graus de liberdade
n	Número de componentes do sistema
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em solução
f_i^o	Fugacidade da espécie i de referência
G	Energia livre de Gibbs
\bar{G}	Energia livre de Gibbs parcial molar
\bar{G}^E	Energia de Gibbs parcial molar em excesso
G^E	Energia livre de Gibbs molar em excesso
a_{ij}, a_{ji}	Parâmetros ajustáveis do modelo NRTL

b_{ij}, b_{ji}	Parâmetros ajustáveis do modelo UNIQUAC
r_i	Parâmetro de volume do componente i puro
q_i	Parâmetro de área do componente i puro
FO	Função objetivo
$RMSD$	Desvio médio quadrático
s	Desvio padrão
$t_{\alpha/2}$	Parâmetro estatístico para distribuição t -student
RBC	Rede Brasileira de Calibração
T_t	Temperatura do termômetro
T_b	Temperatura do banho
d	Densidade
T_{banho}	Temperatura marcada pelo banho
$T_{\text{célula}}(1)$	Temperatura no interior da célula depois de cessada a agitação
$T_{\text{célula}}(2)$	Temperatura no interior da célula após o período de repouso
a, b	Coeficientes das equações de Othmer-Tobias e Hand

Símbolos Gregos

μ_i	Potencial Químico
μ_i^o	Potencial químico de referência
π	Número de fases do sistema
α, β	Fases conjugadas de um sistema
γ_i	Coeficiente de atividade da espécie i na solução
α_{ij}	Parâmetro ajustável do modelo NRTL

Sumário

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract	VI
Lista de Figuras	VII
Lista de Tabelas	XI
Lista de Siglas e Símbolos	XIV
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Motivação para o Trabalho	1
1.2 Objetivos do Trabalho	2
Capítulo 2 - Revisão da Literatura	4
2.1 O Fenol	4
2.2 O Processo de Extração	7
2.3 Equilíbrio Líquido-Líquido	10
2.4 Diagramas de fase ternários	15
2.5 Modelos Termodinâmicos para o Coeficiente de Atividade	21
2.5.1 O Modelo NRTL	23
2.5.2 O Modelo UNIQUAC	24
2.5.3 Estimativa dos Parâmetros	26
2.6 Análise Cromatográfica	27
2.7 Análise estatística	29
2.8 Outros estudos de Equilíbrio líquido-líquido	32
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	34
3.1 Reagentes	34

3.2 Equipamentos	35
3.2.1 Célula de Equilíbrio	35
3.2.2 Banho Termostático, agitador magnético, balança analítica, microbureta e densímetro	36
3.2.3 Cromatógrafo gasoso com detector FID	40
3.3 Procedimento Experimental	41
3.3.1 Determinação da Curva Binodal	41
3.3.2 Determinação das Linhas de Amarração	48
3.3.3 Análise das amostras	50
3.3.4 Padronização Externa	51
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	52
4.1 Curva binodal experimental	52
4.2 Linhas de Amarração	55
4.2.1 Coeficiente de partição (D) e fator de separação (S)	69
4.2.2 Consistência Termodinâmica	74
4.2.3 Modelagem Termodinâmica	75
Capítulo 5 - Conclusões	86
Capítulo 6 - Sugestões para trabalhos futuros	88
Referências Bibliográficas	89
Apêndices	93

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Motivação para o Trabalho

O fenol é um composto químico altamente tóxico encontrado em efluentes de variadas indústrias, como em refinarias (6–500 mg/l), processamento de carvão (9–6800 mg/l) e indústrias petroquímicas (2,8–1220 mg/l). Além destas, outras indústrias que geram efluentes que contêm fenol são as indústrias farmacêuticas, de plásticos, de tintas e de papel e celulose (0,1–1600 mg/l) (GONZÁLEZ-MUÑOZ et al, 2003).

Os compostos fenólicos são de difícil degradação por serem tóxicos aos microorganismos e, além disso, reagem com o cloro utilizado no tratamento de águas convertendo-se em compostos ainda mais tóxicos e resistentes à biodegradação.

A concentração máxima permitida para fenóis em águas não cloradas é de 0,1 mg/l. Contudo, em águas cloradas a concentração máxima permitida para fenóis está entre 0,001-0,002 mg/l (EKSPERIANDOVA et al, 1999). Pela resolução nº 357 do CONAMA este valor é de 0,003 mg/l.

Quando a concentração de fenol é baixa sua remoção pode ser realizada através de processos de oxidação biológica, química e eletroquímica. Entretanto, em concentrações maiores que 50ppm, devem ser desenvolvidos processos de tratamento para permitir sua recuperação e reuso. Nestes casos o processo de extração líquido-líquido é o processo mais econômico e não-destrutivo para a recuperação de fenol de efluentes aquosos (MEDIR et al, 1985).

O processo de extração líquido-líquido é baseado na propriedade de imiscibilidade de líquidos. Envolve a distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis em contato uma com a outra. Um soluto A, que inicialmente está dissolvido em somente uma

das duas fases, se distribui entre as fases. No caso em estudo, o soluto A é o fenol que inicialmente está distribuído na água e entra em contato com um solvente de extração. Quando a distribuição atinge o equilíbrio, o soluto está em uma concentração $[A]_{aq}$ na fase aquosa e $[A]_{org}$ na fase orgânica.

A fase orgânica é chamada de extrato enquanto que a fase aquosa é chamada de refinado. O refinado pode ser melhor purificado com etapas sucessivas adicionais de extração líquido-líquido. A recuperação de A a partir do extrato é geralmente feita por destilação. A eficiência de extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Deve ser considerada a solubilidade em cada solvente e o equilíbrio entre o soluto e o solvente.

O tamanho da unidade industrial está relacionado diretamente com o tipo de solvente utilizado na unidade de extração, já que suas características, como coeficiente de distribuição e seletividade, determinam a composição do refinado e das correntes de extração, que irão também determinar as correntes do processo.

1.2 Objetivos do Trabalho

Para o desenvolvimento de novos equipamentos de processo e controle ou para simulação do desempenho das unidades de extração existentes, o conhecimento do comportamento termodinâmico da mistura é fundamental. Neste contexto dados do equilíbrio das fases dos componentes envolvidos no processo supre as informações essenciais para estes estudos. São raros os registros na literatura envolvendo o par fenol-água, sendo necessários estudos do equilíbrio destes compostos.

O objetivo deste trabalho é obter experimentalmente os dados referentes ao equilíbrio líquido-líquido de misturas contendo fenol+água+solvente para o cálculo dos

parâmetros termodinâmicos referentes a cada mistura utilizando os modelos de coeficiente de atividade UNIQUAC e NRTL .

Capítulo 2 - Revisão da Literatura

Neste capítulo são apresentadas informações disponíveis na literatura referentes ao assunto do trabalho.

2.1 O Fenol

O fenol é um hidrocarboneto aromático monosubstituído (Figura 2.1) que, em seu estado puro, existe sob a forma de cristais esbranquiçados ou incolores. O componente puro é misturado à água e vendido comercialmente na forma líquida. O fenol desprende um odor doce irritante detectável para a maioria das pessoas em concentrações de 40 ppb no ar e entre 1-8 ppm na água. É menos volátil que a água e moderadamente solúvel na mesma (EPA, 2006), uma vez que o sistema fenol-água forma um azeótropo a 9,2% em peso de fenol (PINTO et al. 2005).

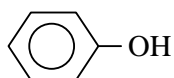


Figura 2.1 – Fórmula estrutural do fenol

O fenol é encontrado em alguns alimentos, resíduos de animais e seres humanos e decomposição de matéria orgânica, é produzido de forma endógena no intestino a partir do metabolismo de aminoácidos aromáticos. O fenol era isolado a partir do alcatrão de hulha, mas atualmente é obtido sinteticamente. Grande parte do consumo de fenol é devido à produção de resinas fenólicas usadas em indústrias de madeira, adesivos, colas, componentes elétricos (plásticos), de papel e celulose, automotivas, siderúrgicas entre

outras. Também é utilizado na produção de fibras sintéticas como o nylon e como precursores de resina epóxi como o bisfenol-A (EPA, 2006).

O fenol é tóxico para bactérias e fungos e, portanto, é componente de fungicidas e desinfetantes. Devido aos seus efeitos anestésicos, é utilizado em remédios, loção para herpes labial, pastilhas e “sprays” para garganta (vendidas como Cepastat[®] e Chloraseptic[®]) e loções anti-sépticas (EPA, 2006).

Os fenóis, em certas concentrações, são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Em sistemas de lodos ativados, concentrações de fenóis na faixa de 50 a 200 mg/L induzem inibição, sendo que 40 mg/L são suficientes para a inibição da nitrificação. Na digestão anaeróbia, 100 a 200 mg/L de fenóis também provocam inibição. Estudos recentes têm demonstrado que, sob processo de aclimação, concentrações de fenol superiores a 1000 mg/L podem ser admitidas em sistemas de lodos ativados. Em pesquisas em que o reator biológico foi alimentado com cargas decrescentes de esgoto sanitário e com carga constante de efluente sintético em que o único tipo de substrato orgânico era o fenol puro, conseguiu-se ao final a estabilidade do reator alimentado somente com o efluente sintético contendo 1000 mg/L de fenol (CETESB, 2006).

O índice de fenóis constitui também padrão de emissão de esgotos diretamente no corpo receptor, sendo estipulado o limite de 0,5 mg/L pela Legislação Federal (Artigo 34 da Resolução nº 357/2005 do CONAMA). Existem muitas indústrias geradoras de efluentes fenólicos ligados à rede pública de coleta de esgotos. Para isso, devem sofrer tratamento na própria unidade industrial de modo a reduzir o índice de fenóis abaixo deste valor.

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos. No tratamento da água os fenóis reagem com o cloro livre formando os clorofenóis, dioxinas e furanos, substâncias cancerígenas que produzem sabor e odor na água. Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo bastante restritivo de 0,001 mg/L pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde.

No ar o limite de tolerância para toxicidade (LT) para o fenol, definido como a concentração máxima do composto que pode existir em um ambiente de trabalho sem causar danos à saúde das pessoas expostas oito horas por dia, durante meses e anos seguidos, é de 19 mg/m³, para exposições curtas, e de 5 ppm para exposições longas (FAENQUIL, 2006).

A Dose Letal Média (DL₅₀) definida como a estimativa da dosagem necessária de um produto químico a ser ministrada a uma população de animais de laboratório (por inalação, ingestão ou contato com a pele) que provoque a morte de 50% desta população num prazo de 14 dias, para o fenol é de 319 mg/kg expressa em relação ao peso do animal. Assim, o fenol é classificado como tóxico tanto por contato com a pele como por ingestão de acordo com a Tabela 2.1 que classifica o grau de toxidez de uma substância conforme o valor da DL₅₀ (FAENQUIL, 2006).

Tabela 2.1 – Classificação da toxidez de acordo com o valor da DL₅₀

Classificação	Por inalação	Por contato com a pele	Por ingestão
Extremamente tóxico	≤200 ppm	≤200 mg/kg	≤50 mg/kg
Tóxico	200 a 2000 ppm	200 a 1000 mg/kg	50 a 500 mg/kg

O fenol, quando inalado, causa irritações nos olhos e no nariz, afeta o sistema respiratório, provoca convulsões e pode levar à morte. Quando em contato com os olhos, causa irritações severas e pode causar cegueira; quando em contato com a pele pode causar irritações severas e queimaduras e quando ingerido pode causar gangrena (morte de tecido ou órgão geralmente por perda de suprimento sanguíneo (pode ser por obstrução de vasos, isquemia, etc..)) e ulcerações no sistema digestivo (FAENQUIL, 2006).

2.2 O Processo de Extração

O índice (nível) de 0,5 mg/L de emissão de fenóis na água admitida pela legislação ambiental dificulta o encontro de processos de separação químicos e biológicos capazes de atender a essa restrição. Como o fenol é tóxico aos microorganismos e organismos aquáticos, o tratamento biológico se torna mais difícil à medida que a concentração de fenol aumenta, sendo preferível a alternativa da extração por solvente.

A extração por solventes está baseada no princípio de que o soluto se distribui entre dois solventes praticamente imiscíveis, através do contato entre as fases. A distribuição do soluto depende de sua preferência por um ou outro líquido, que está diretamente relacionado com sua solubilidade em cada um deles.

Para a seleção do solvente de extração líquido-líquido devem-se comparar propriedades das espécies puras como: ponto de ebulição, ponto crítico, densidade, volatilidade, ponto de fusão e pressão de vapor, assim como também devem ser comparadas propriedades de interação entre os compostos como difusividade e toxicidade (HENLEY & SEADER, 1981). Outras propriedades como capacidade corrosiva,

estabilidade térmica e custo também devem ser levadas em consideração. A escolha deve ser feita priorizando uma ou duas propriedades de maior interesse para o processo.

Segundo Maduro (2005) a extração líquido-líquido é realizada através de três operações fundamentais:

- 1) A fase aquosa e a fase orgânica, sendo imiscíveis, devem ser dispersas em volumes definidos;
- 2) As fases devem entrar em contato da forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração de todo ou da maior parte do componente a ser extraído;
- 3) As fases devem ser fisicamente separadas para detecção adequada do componente a ser extraído.

A extração considerada consiste na separação de dois líquidos A (fenol) e B (água) miscíveis entre si utilizando um terceiro líquido C (solvente) que seja mais miscível com A do que com B. O soluto A irá se distribuir entre os dois solventes B e C de acordo com sua solubilidade relativa formando o extrato (contendo A e C) e o refinado (contendo A e B).

Numa dada temperatura constante, a razão da concentração da substância de interesse (no caso o fenol) no solvente de extração, w_{i3} pela concentração do mesmo no segundo solvente, w_{i1} resulta em uma constante. Esta razão constante de concentrações para a distribuição de um soluto entre dois solventes particulares é chamado de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição (D) para uma substância entre dois solventes e é dado pela equação abaixo (INCE, 2005):

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}} \quad (2.1)$$

Onde: D_i é o coeficiente de distribuição para o componente i, w_{i3} é a fração mássica do componente i na fase orgânica e w_{i1} é a fração mássica do componente i na fase aquosa.

O valor do coeficiente de distribuição deve ser sempre maior que 1, pois assim a fração do componente i a ser extraído será maior na fase orgânica, ou seja na fase rica em solvente de extração, do que na fase aquosa, fase em que deseja-se a menor quantidade possível de soluto. Portanto, quanto maior for o valor do coeficiente de distribuição, melhor é a migração do soluto para a fase orgânica.

O valor de D é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer à razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada em um processo de extração. O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande de modo que uma baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (PERRY et al, 1999).

A eficiência da extração do fenol pelo solvente, representada pelo fator de separação (S), é calculado, segundo Ince (2005) da seguinte maneira:

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(w_{23} / w_{21})}{(w_{13} / w_{11})} \quad (2.2)$$

Onde os índices 1 e 2 representam a água e o fenol respectivamente.

Neste caso, o coeficiente indica a habilidade do solvente separar o fenol da água. Se este valor for maior que 1, então significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (MADURO, 2005).

A “lei de distribuição”, na sua forma mais simples, enuncia que a razão dada pelo coeficiente de distribuição (D) deve ser constante a uma dada temperatura, independentemente da concentração do componente de interesse no sistema. Entretanto,

o estudo de vários sistemas mostrou que o valor de D não é constante. Esta variação é atribuída à mudanças na solubilidade dos outros dois compostos com o aumento da concentração do componente de interesse (TREYBAL, 1968). Com essa idéia foram elaborados vários tratamentos empíricos dos dados de equilíbrio como os de Othmer e Tobias e o método de Hand que serão utilizados neste trabalho para a avaliação da consistência termodinâmica dos dados obtidos.

2.3 Equilíbrio Líquido-Líquido

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH et al., 2000).

O estado de equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas. A termodinâmica fornece um critério de estabilidade que deve ser satisfeito, estabelecendo que, a uma temperatura e pressão constantes, um estado estável é aquele que apresenta um mínimo na energia livre de Gibbs (equação 2.3):

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (2.3)$$

Ao misturar duas ou mais substâncias, define-se dG como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se $dG \leq 0$, forma-se uma solução monofásica estável; porém se $dG \geq 0$, a solução homogênea é instável e o sistema é obrigado a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs. Desta maneira se formam sistemas bifásicos ou até multifásicos.

Um sistema heterogêneo composto de duas ou mais fases é um sistema fechado e cada fase dentro deste sistema é um sistema homogêneo aberto dentro do sistema total fechado. Um sistema deste tipo, em que não ocorra reação química, estará em equilíbrio em relação aos processos de transferência de calor, deslocamento da fronteira e transferência de massa.

Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema deve ser uniforme através de todas as π fases. Se μ_i é o potencial químico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo. Isto foi provado por Gibbs em 1875, e o resultado para um sistema heterogêneo fechado sem reação química em equilíbrio com relação aos processos mencionados é:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.4)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.5)$$

$$\begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\ \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(\pi)} \end{array} \quad (2.6)$$

onde os sobrescritos representam as fases e os subscritos representam os componentes.

Pode-se caracterizar completamente o estado de cada fase de um sistema em estado de equilíbrio com $n+2$ variáveis: a pressão, a temperatura e o potencial químico de cada um dos n componentes na fase. No entanto, nem todas essas variáveis são independentes; entretanto, a equação de Gibbs-Duhem (equação 2.7) mostra como essas variáveis estão relacionadas:

$$VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (2.7)$$

Esta equação introduz uma restrição na variação simultânea de T, P e do potencial químico, μ_i , para uma fase simples. Desta forma, das $n+2$ variáveis que podem ser usadas para caracterizar uma fase, apenas $n+1$ são independentes. A restrição introduzida pela equação de Gibbs-Duhem faz com que uma das variáveis seja dependente. Portanto, diz-se que uma fase tem $n+1$ graus de liberdade.

Assim, se cada uma das fases do sistema está em equilíbrio, o número total de variáveis independentes é $\pi(n+1)$. Se o sistema heterogêneo como um todo está em estado de equilíbrio, então existem $(\pi-1)(n+2)$ relações de equilíbrio entre as $\pi(n+1)$ variáveis, dadas pelas equações (2.4), (2.5) e (2.6). Então o número de graus de liberdade, que é o número de variáveis intensivas menos o número de relações ou restrições, é:

$$F = \pi(n+1) - (\pi-1)(n+2) \quad (2.8)$$

ou

$$F = n + 2 - \pi \quad (2.9)$$

Esta equação é a regra das fases de Gibbs.

O potencial químico não é uma quantidade mensurável, e não tem equivalência no mundo físico real. Portanto, é desejável expressá-lo em termos de alguma função auxiliar que possa ser facilmente identificada com a realidade física. Esta função auxiliar foi desenvolvida por Lewis, e é conhecida como fugacidade.

A fugacidade, f , se relaciona com o coeficiente de atividade, γ , através da seguinte equação:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o} \quad (2.10)$$

Onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i na solução, \hat{f}_i é a fugacidade da espécie i em solução, x_i é a fração molar do componente i e f_i° é a fugacidade da espécie i pura na mesma temperatura e pressão do sistema.

Por outro lado, o coeficiente de atividade se relaciona com a energia de Gibbs parcial molar em excesso \bar{G}_i^E através da equação (2.11):

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.11)$$

Como $\ln \gamma_i$ é uma propriedade parcial em relação a G^E / RT , pode-se escrever a relação de soma da seguinte forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.12)$$

De acordo com o critério de equilíbrio de fases para as fases α e β :

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.13)$$

Introduzindo os coeficientes de atividade da espécie i em cada fase no critério de equilíbrio temos:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^{\circ\alpha} = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^{\circ\beta} \quad (2.14)$$

Admitindo que todos os componentes existam como líquidos puros à temperatura e pressão do sistema, pode-se escolher para todos eles o mesmo estado de referência. Deste modo, $f_i^{\circ\alpha} = f_i^{\circ\beta} = f_i^{puro}$ para cada um dos componentes, e a equação anterior fica:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (2.15)$$

Nesta equação os coeficientes de atividade do componente i para ambas as fases α e β , são calculados da mesma função a partir da energia livre de Gibbs molar em excesso G^E (equação 2.12). A única diferença é a fração molar que é aplicada. Assim, em um sistema líquido-líquido contendo n componentes:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{n-1}^\alpha, T, P) \quad (2.16a)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{n-1}^\beta, T, P) \quad (2.16b)$$

De acordo com as equações (2.15 e 2.16), pode-se escrever n equações de equilíbrio com $2n$ variáveis intensivas (T , P e as $n-1$ frações molares independentes em cada fase). Conseqüentemente, a resolução das equações de equilíbrio para o ELL requer a especificação anterior dos valores numéricos de n variáveis intensivas.

Para obter os coeficientes de atividade é necessária a construção de expressões nas quais se obtém G^E como função da composição, temperatura e pressão, onde a variável mais importante é a composição. Para misturas líquidas a baixas pressões o efeito desta variável é desprezível. O efeito da temperatura não é desprezível, mas freqüentemente não é expressivo quando se considera uma faixa de temperaturas moderadas (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975).

Essas funções de G^E são expressas por expansões algébricas nas quais seus parâmetros são obtidos pela regressão dos dados experimentais em função das frações molares dos componentes e da temperatura da solução. Estas expressões serão detalhadas mais adiante.

2.4 Diagramas de fase ternários

Aplicando-se a regra de fases de Gibbs (equação 2.9) para um sistema de três componentes tem-se $F = 5 - \pi$, considerando a temperatura, T e a pressão P constantes, tem-se que $F = 3 - \pi$. Se a mistura apresenta uma fase líquida então, $F = 2$ e somente haverá uma região homogênea dentro do triângulo equilátero, neste caso é necessário conhecer duas composições para a caracterização do sistema. Se a mistura apresenta duas fases, $F = 1$, é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas; e se a mistura apresenta três fases, $F = 0$, a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

Estes sistemas de três componentes são representados por diagramas de fase triangulares, ou, diagramas ternários, onde a composição é indicada por um ponto em um triângulo equilátero. A Figura 2.2 mostra como é feita a leitura destes tipos de diagramas.

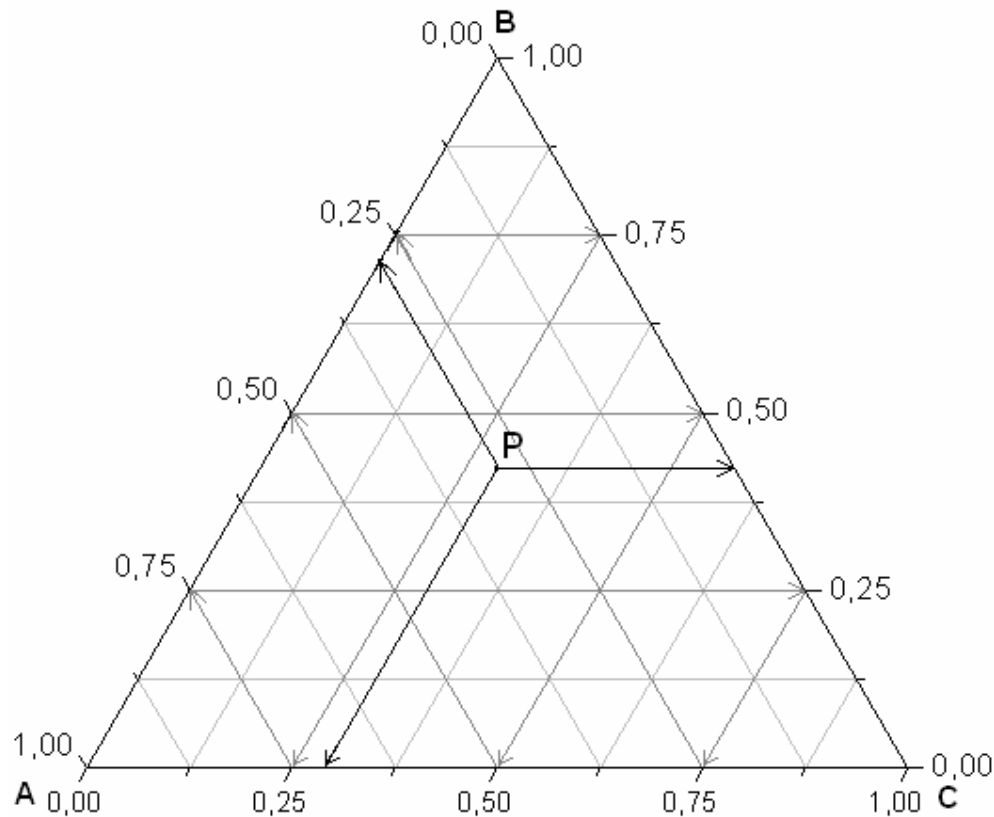


Figura 2.2 – Leitura do Diagrama Ternário

As distâncias, como representada na Figura 2.2, do ponto P aos lados do triângulo correspondem às frações molares (ou mássicas) dos componentes. Os vértices dos triângulos representam os componentes puros; os lados representam as misturas binárias dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. A adição (ou remoção) de um componente de uma dada composição (ponto no triângulo) é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Se os três componentes do sistema se misturam em todas as proporções formando soluções homogêneas então não há interesse para a extração em fase líquida. Os sistemas de importância nesta extração são aqueles que ocorrem imiscibilidade, assim, para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse está na parte heterogênea da mistura, na qual

o sistema é instável, ou seja, no qual não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo à separação do sistema em duas fases.

Logo, existem faixas de composições na qual o sistema permanece em uma única fase líquida (região homogênea) e outras faixas de composições em que as fases líquidas coexistem (região heterogênea). A linha no diagrama triangular que separa essas regiões é chamada de *curva binodal* ou *curva de solubilidade*.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis.

Treybal (1951, 1968) classifica em quatro tipos principais de sistemas:

- Tipo 1: formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis.
- Tipo 2: formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis.
- Tipo 3: formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis.
- Tipo 4: formação de fases sólidas.

O tipo 1, ilustrado na Figura 2.3, é a combinação mais freqüente. Neste sistema os pares de líquidos A-C e B-C são miscíveis em todas as proporções na temperatura estabelecida, A e B são parcialmente miscíveis e os pontos D e E representam soluções saturadas no sistema binário. As curvas DP e PE representam duas fases conjugadas α e β , respectivamente. A curva binodal é representada pela curva DNPLE; dentro da região delimitada há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*.

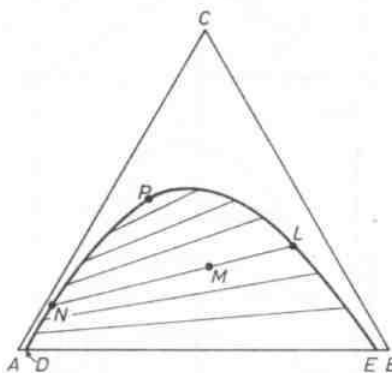


Figura 2.3 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 1.

As linhas de amarração representam as composições globais das misturas de duas fases em equilíbrio representadas na Figura 2.3, pela linha LMN; elas não são paralelas mudando a inclinação de um modo suave, de acordo com a concentração. O ponto P é definido como o ponto crítico, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto se formam duas fases líquidas de mesma composição e densidade.

Um exemplo representativo de tipo 1 é o sistema benzeno + água + etanol (TREYBAL, 1968). Sistemas do tipo 1 são estudados em: Çehreli et al. (2006) envolvendo os componentes água, 1-propanol e os solventes acetato de metila, acetato de etila e acetato de n-propila a 298.2 K; Arce et al. (2004) através dos compostos água, butil t-butil éter e metanol ou etanol nas temperaturas de 298.15 K, 308.15 K e 318.15 K; Ozmen et al. (2005) através do sistema água + ácido propiônico + dimetil ftalato em várias temperaturas; entre outros.

A isoterma do tipo 2 é representada na Figura 2.4. Neste caso, na temperatura fixada, os pares de líquidos A-B e B-C são parcialmente miscíveis e C se dissolve em A em todas as proporções. A área no interior da região que atravessa o triângulo representa misturas que formam duas fases líquidas e cujas composições estão nos extremos das linhas de amarração que passam pelos pontos que representam as misturas como um

conjunto. Neste tipo de diagrama não há ponto crítico. Exemplos típicos do tipo 2 são os sistemas n-heptano + anilina + metilciclohexano e clorobenzeno + água + metiletilcetona (TREYBAL, 1968).

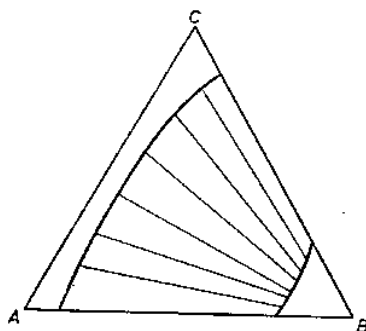


Figura 2.4 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.

A variação da temperatura num sistema ternário faz com que a região heterogênea aumente ou diminua, e dependendo do sistema, pode haver até uma mudança de um tipo para outro.

Novák et al. (2003) fazem um estudo da relação entre as formas das curvas dos sistemas ternários e a temperatura utilizando os pontos críticos dos sistemas. Neste trabalho são citados vários tipos de sistemas inclusive envolvendo o par fenol + água, como os sistemas anilina + água + fenol, acetona + água + fenol, fenol + água + trietilamina e fenol + água + tetrahidrofurano. O comportamento termodinâmico de todos estes sistemas heterogêneos são caracterizados pelas temperaturas críticas inferior e superior da solução e pela composição crítica através do modelo mais simples de energia livre de Gibbs em excesso.

Na Figura 2.5 são apresentadas as mudanças dos sistema de tipo 2 metanol (A) + iso-octano (B) + nitrobenzeno (C) com as temperaturas t_1 , t_2 , t_3 , t_4 e t_5 iguais a 25; 15; 14,1; 14 e 10°C respectivamente.

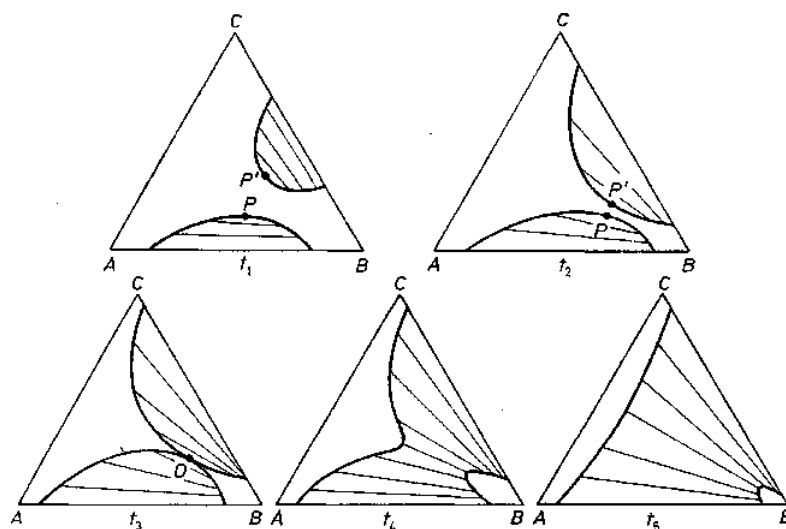


Figura 2.5 – Outros casos de equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 2.

Letcher & Redhi (2002) estudaram sistemas ternários envolvendo água, butanonitrila e alguns ácidos orgânicos na temperatura de 298,15 K, entre eles os sistemas envolvendo os ácidos pentanóico e 3-metil butanóico apresentam-se como sistemas do tipo 2. Senol (2006) apresenta um estudo envolvendo os componentes: água + clorofórmio + ácido acético ou ácido pirúvico ou ácido valérico na temperatura de 293,15 K, onde os sistemas envolvendo os ácidos acético e pirúvico são do tipo 1 e o envolvendo o ácido valérico é do tipo 2. Dóz et al. (2003) também apresentam o equilíbrio de vários sistemas de tipo 1 e 2, entre eles são do tipo 1 os sistemas: água + metanol + tolueno, água + etanol + tolueno e metanol + tolueno + 2,2,4 trimetil pentano (iso-octano); e, do tipo 2 o sistema: água + iso-octano + tolueno.

Os sistemas do tipo 3 são pouco usuais e não têm utilidade especial na técnica de extração. Nestes sistemas os três pares dos componentes são parcialmente miscíveis. Na Figura 2.6 é apresentado o sistema do tipo 3 etilenoglicol(A) + álcool laurílico(B) + nitrometano(C).

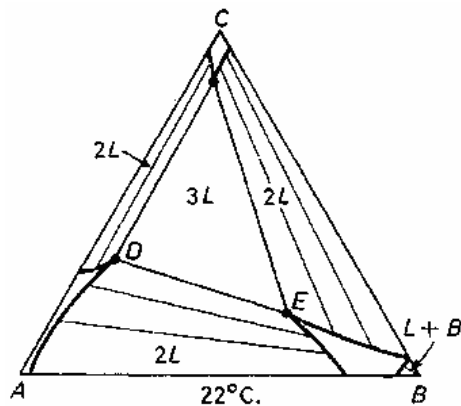


Figura 2.6 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 3.

Os sistemas do tipo 4 são representados pela Figura 2.7 onde C representa um sólido e K e L as fases líquidas saturadas. Um exemplo de sistemas deste tipo é o sistema anilina + iso-octano + naftaleno (TREYBAL, 1968).

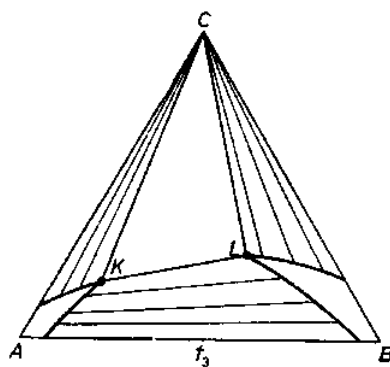


Figura 2.7 – Equilíbrio líquido-líquido ternário do tipo 4.

2.5 Modelos Termodinâmicos para o Coeficiente de Atividade

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto

a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros (MADURO, 2005).

Como citado no item 2.3 os coeficientes de atividade são obtidos através de expressões nas quais relacionam G^E com a composição, temperatura e pressão, sendo que, em misturas líquidas, a pressão pode ser desprezada quando seu valor for baixo.

Existem vários modelos que são utilizados para a correlação de coeficientes de atividade como a expansão de Redlich/Kister, a equação de Margules e as equações de Van Laar. Estas são utilizadas em um tratamento mais geral com grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários, mas não é possível a extensão para sistemas multicomponentes e não incorporam dependência explícita com a temperatura.

Os desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. Este conceito tem o fundamento em que no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH et al., 2000).

Este conceito foi primeiramente introduzido por Wilson em 1964 com a equação de Wilson e, baseadas nesta, surgiram as equações NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (1968) e UNIQUAC (Universal Quase-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). Estas equações representam as propriedades de misturas fortemente não ideais melhor que as equações clássicas, apresentam dependência de seus parâmetros com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multicomponentes usando apenas parâmetros de interação binária.

Diferentemente da equação de Wilson, os modelos NRTL e UNIQUAC representam tanto o equilíbrio líquido-vapor quanto o equilíbrio líquido-líquido, por isso estas duas últimas equações serão utilizadas para representar o sistema de equilíbrio em questão.

2.5.1 O Modelo NRTL

O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo de NRTL é dado pela equação 2.17 (RENON & PRAUSNITZ, 1968):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (2.17)$$

Onde N representa o número de componentes do sistema, x a fração molar e, τ_{ij} e G_{ij} representados pelas seguintes equações:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{ji})}{RT} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (2.18)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.19)$$

Pode-se representar o termo $(g_{ij} - g_{ji})/R$ por a_{ij} e $(g_{ji} - g_{ii})/R$ por a_{ji} , onde R é a constante dos gases. Assim, este modelo apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par binário (a_{ij} , a_{ji} e α_{ij}).

Os parâmetros a_{ij} e a_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e, o parâmetro α_{ij} , está relacionado com a não randomicidade (não aleatoriedade) da mistura.

O modelo NRTL possui dois parâmetros equivalentes aos de Wilson e mais um terceiro parâmetro (α) para quebrar o critério de estabilidade que impede a representação do equilíbrio líquido-líquido pelo modelo de Wilson.

Em termos de G^E , o modelo NRTL é dado pela equação abaixo:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (2.20)$$

2.5.2 O Modelo UNIQUAC

Este modelo é baseado da teoria da mecânica estatística utilizada por Guggenheim na sua teoria quase-química para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Entretanto UNIQUAC é aplicável a misturas nas quais suas moléculas diferem apreciavelmente em sua forma e tamanho.

O cálculo de G^E pelo modelo UNIQUAC (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975) é dado por um termo combinatorial e por um termo residual:

$$G^E = G_{combinatorial}^E + G_{residual}^E \quad (2.21)$$

A parte combinatorial descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes e depende da composição, do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro. A parte residual expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura dependendo das forças intermoleculares, necessitando dos dois parâmetros ajustáveis.

Para uma mistura multicomponente, o termo combinatorial é dado por:

$$\frac{G_C^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.22)$$

Onde z é o número de coordenação (fixado em 10), Φ é a fração de segmento média, é definida por:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j^N x_j r_j} \quad (2.23)$$

E θ a fração de área média, definida por:

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j^N x_j q_j} \quad (2.24)$$

O termo residual é dado por:

$$\frac{G_R^E}{RT} = -\sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.25)$$

Onde:

$$\tau_{ji} = \exp \left\{ - \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \right\} \quad (2.26)$$

Estas equações são baseadas em parâmetros estruturais dos componentes puros, ou seja, parâmetros de volume (r_i) e parâmetros de área (q_i) do componente puro.

A expressão para $G_{combinatorial}^E$ contém duas variáveis de composição ($\theta_i = f(q_i)$ e $\Phi_i = f(r_i)$) e nenhum parâmetro a ser ajustado, já a expressão para $G_{residual}^E$ contém uma variável de composição ($\theta_i = f(q_i)$) e dois parâmetros binários a serem ajustados (τ_{ij} e τ_{ji}) que estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j.

Em termos de coeficiente de atividade a equação UNIQUAC é dada por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (combinatorial) + \ln \gamma_i (residual) \quad (2.27)$$

Onde:

$$\ln \gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.28)$$

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.29)$$

e,

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.30)$$

Definido $b_{ij} = (u_{ij} - u_{jj}) / R$ e $b_{ji} = (u_{ji} - u_{ii}) / R$, sendo R a constante dos gases, pode-se representar os parâmetros τ_{ij} e τ_{ji} em função de b_{ij} e b_{ji} . Assim, o modelo apresenta dois parâmetros ajustáveis para cada par binário, b_{ij} e b_{ji} .

2.5.3 Estimativa dos Parâmetros

Os parâmetros de interação binária das equações de NRTL e UNIQUAC foram obtidos pelo programa computacional em linguagem Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch (1997). Este programa utiliza o princípio da máxima verossimilhança e o método Simplex modificado para associar os dados experimentais com os parâmetros binários e permite a redução simultânea dos dados de equilíbrio para sistemas envolvendo diversos números de componentes (sistemas binários, ternários, quartenários, ...).

Os parâmetros ajustáveis dos modelos foram estimados a partir de dados experimentais, minimizando a função objetivo de composição, FO , através do método numérico de minimização Simplex modificado (MADURO, 2005).

O método numérico Simplex é um algoritmo que parte de uma solução viável do sistema de equações que constituem as restrições do problema, solução essa

normalmente extrema (vértice). A partir dessa solução inicial vai identificando novas soluções viáveis de valor igual ou melhor que a corrente. Portanto, o algoritmo possui um critério de escolha que permite encontrar sempre novos e melhores vértices da envoltória do problema, e um outro critério que consegue determinar se o vértice escolhido é ou não um vértice ótimo (GOLDBARG & LUNA, 2000).

A função objetivo a ser minimizada é apresentada a seguir:

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I,\text{exp}} - x_{ijk}^{I,\text{calc}} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II,\text{exp}} - x_{ijk}^{II,\text{calc}} \right)^2 \right\} \quad (2.31)$$

onde: D é o número dos grupos de dados; N e M são os números dos componentes e das linhas de amarração no grupo de dados k; os subscritos I e II referem-se as duas fases em equilíbrio; os sobrescrito 'exp' e 'calc' são os valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida e x a fração molar.

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema foram feitas através do desvio *RMSD* (root mean square deviation) dado por:

$$RMSD = 100 \left(\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} \left(x_{ij}^{I,\text{exp}} - x_{ij}^{I,\text{calc}} \right)^2 + \left(x_{ij}^{II,\text{exp}} - x_{ij}^{II,\text{calc}} \right)^2}{2MN} \right)^{1/2} \quad (2.32)$$

2.6 Análise Cromatográfica

Para a análise das amostras utilizou-se da técnica da cromatografia gasosa (CG). Esta é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de

fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A Figura 2.8 mostra o esquema de um cromatógrafo a gás onde 1 indica o reservatório de gás e controles de vazão/pressão, 2 o injetor (vaporizador) de amostra, 3 a coluna cromatográfica e o forno da coluna, 4 o detector, 5 o amplificador de sinal e 6 o registro de sinal (computador).

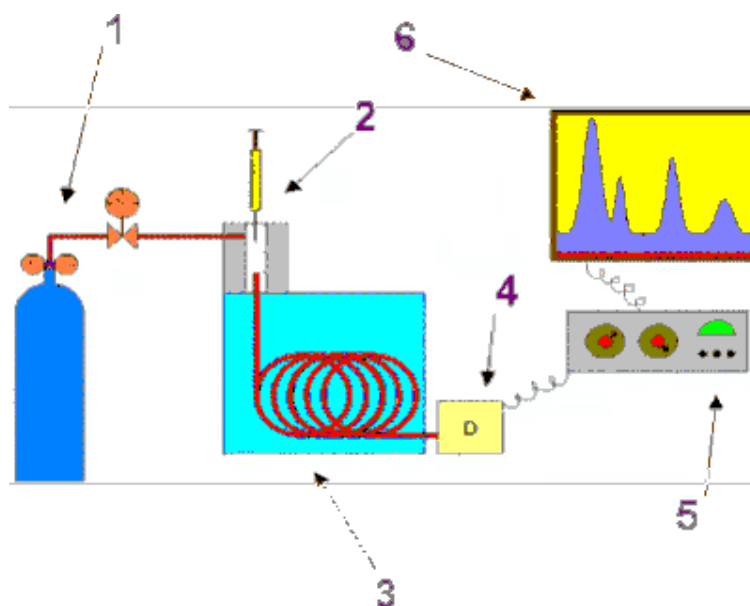


Figura 2.8 – Esquema de um cromatógrafo à gás

Dois fatores governam a separação dos constituintes de uma amostra: a solubilidade dele na fase estacionária (quanto maior sua solubilidade, mais lentamente ele caminha pela coluna) e a volatilidade (quanto mais volátil for a substância, maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema). As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a

análise quantitativa. Na Figura 2.9 é mostrado um cromatograma obtido no experimento na análise de uma solução contendo tolueno e fenol.

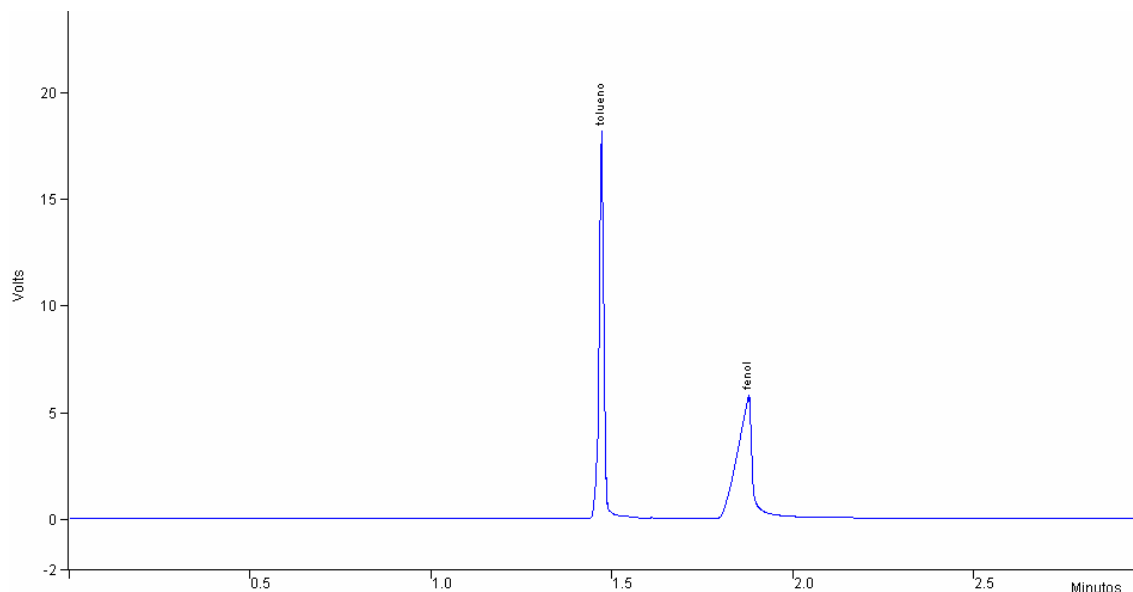


Figura 2.9 – Cromatograma

2.7 Análise estatística

Metrologia é a ciência que estuda as medições, visando o conhecimento de erros sistemáticos ou aleatórios de uma medida e compreende: medição, ensaio, calibração, inspeção e verificação de um instrumento de medição. De uma forma geral, todos os instrumentos de medição apresentam erros de indicação e incerteza de medição, ocasionando falsas interpretações dos dados obtidos. Portanto, para um bom controle de processo, produto ou serviço, é necessário que a metrologia esteja sempre presente.

Conforme o vocabulário internacional de metrologia, a repetitividade de um instrumento de medição é definida como:

“Grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição” (INMETRO, 1995).

Essas condições são denominadas condições de repetitividade, que incluem:

- a) redução ao mínimo das variações devido ao observador;
- b) mesmo procedimento de observação;
- c) mesmo observador;
- d) mesmo instrumento de medição, utilizado nas mesmas condições;
- e) mesmo local;
- f) repetições em curto período de tempo.

A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos de características de dispersão das indicações. Portanto, a repetitividade é a capacidade de um equipamento de medição repetir diversas vezes o mesmo resultado em condições idênticas de operação, ou seja, se os resultados de medição se repetem consideravelmente podemos concluir que o instrumento possui uma alta repetitividade e a mesma não está afetando de forma significativa na medição.

Conforme o vocabulário internacional de metrologia, a reprodutibilidade de medições é definida como:

“Grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição” (INMETRO, 1995).

As condições alteradas podem incluir:

- a) princípio de medição;
- b) método de medição;
- c) observador;
- d) instrumento de medição;
- e) padrão de referência;
- f) local;

g) condições de utilização;

h) tempo.

Observações:

1) Para que uma expressão de reprodutibilidade seja obtida, é necessário especificar as condições que foram alteradas.

2) A reprodutibilidade pode ser expressa quantitativamente em termos da dispersão dos resultados.

Para avaliar a dispersão das leituras utilizou-se a análise por desvio padrão experimental (portaria INMETRO nº 029 de 10 de março de 1995).

Análise por desvio padrão experimental: para uma série de “n” medições de uma mesma grandeza, o parâmetro “s” (desvio padrão), que caracteriza a dispersão dos resultados é dado pela equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.33)$$

onde:

x_i é o resultado da medição de ordem $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

\bar{x} é a média aritmética dos “n” resultados considerados.

A expressão s/\sqrt{n} fornece uma estimativa do desvio padrão da média aritmética \bar{x} em relação à média da população global sendo denominada “desvio padrão experimental da média”. A partir deste valor calcula-se o intervalo de confiança ao nível de 95% (MENDENHALL, 1985) e a variação em termos percentuais deste intervalo de confiança.

O cálculo de repetitividade utilizou-se distribuição t-student para o cálculo do intervalo de confiança:

$$Intervalo = \pm t_{\alpha/2} \cdot s/\sqrt{n} \quad (2.34)$$

onde:

$t_{\alpha/2}$ = parâmetro estatístico tirado de tabelas para distribuição *t*-student (TOLEDO; OVALLE, 1995).

Com $\alpha/2 = 0,025$ (nível de significância de 95%) e $n - 1$ graus de liberdade retira-se os valores de $t_{\alpha/2}$ para cada n (número de medições). Para um intervalo de confiança ao nível de 95%, $t_{\alpha/2}$ para 10 observações é igual a 2,2622.

Para o cálculo da variação percentual em torno da média:

$$Variação = Intervalo \times 100 / \bar{x} \quad (2.35)$$

2.8 Outros estudos de Equilíbrio líquido-líquido

Existem muitos trabalhos relacionados ao equilíbrio líquido-líquido. Gonzalez et al. (1986) realizaram um trabalho de obtenção dos dados de equilíbrio e representação com modelos termodinâmicos para sistemas ternários envolvendo água, fenol e os solventes: benzeno, etil benzeno, ácido nonanóico, acetato de etila, acetato de isopropila, acetato de *n*-butila, acetato de isoamila e acetato de ciclo-hexila. Neste trabalho a análise das amostras do equilíbrio é feita através índice de refração da solução após a realização da calibração externa.

Çehreli et al. (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas água, 1-propanol e os solventes: metil acetato, etil acetato e *n*-propil acetato, na temperatura de 298,2 K. A composição das amostras separadas são analisadas utilizando a cromatografia gasosa com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica e os dados experimentais são correlacionados pelos modelos de UNIQUAC e UNIFAC, e uma comparação da capacidade de extração de cada solvente de acordo com seus coeficientes de distribuição e fatores de separação é apresentada.

Arce et al. (2004) apresentaram os dados experimentais do ELL para os sistemas água + butil tert-butil éter + metanol e água + butil tert-butil + etanol nas temperaturas de 298,15 K; 308,15 K e 318,15 K. Os dados experimentais foram correlacionados de acordo com os modelos NRTL e UNIQUAC.

Aynur Senol (2006) realizou o trabalho de modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + ácido carboxílico + clorofórmio e descreve o mesmo procedimento utilizado nos outros trabalhos para a obtenção dos dados de equilíbrio, porém, utiliza a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama para a quantificação dos componentes nas fases.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os principais materiais e a metodologia utilizada em cada etapa do estudo.

3.1 Reagentes

Nesta primeira etapa foi realizado um estudo sobre os possíveis solventes a serem utilizados para o estudo do equilíbrio líquido-líquido juntamente com os componentes fenol+água.

Segundo Pinto et al. (2005) os solventes: acetato de n-amila, tolueno, éter di-isopropílico, ciclohexano, n-hexano e metil iso-butil cetona são citados na literatura como capazes de extrair fenol da água, mas não apresentam dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura para o sistema formado com fenol e água.

Dentre esses solventes pesquisou-se disponibilidade, custo e propriedades físicas, conforme mostra a Tabela 3.1, optando-se pelos solventes de custo não muito elevado e alto ponto de ebulição para minimizar a perda do componente durante o desenvolvimento do experimento.

Tabela 3.1 – Custo e Ponto de Ebulição dos solventes

Solvente	Custo aproximado (R\$)	Ponto de Ebulição (°C) ^a
Acetato de n-amila	1000,00 (importado)	147,55
Tolueno	13,00	110,65
Éter di-isso-propílico	150,00	68,25
Ciclohexano	17,00	80,75
n-hexano	10,00	68,75
Metil iso-butil cetona	18,00	115,85

^a Fonte: The Merck index (1983)

Após esta análise foi feita a escolha pela utilização dos solventes metil iso-butil cetona (MIBC) e tolueno realizando os experimentos nas temperaturas de 20, 25 e 35 °C.

Assim, foram realizados os testes de pureza para os solventes utilizando cromatografia gasosa confirmando o grau de pureza especificado pelos fabricantes.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido foram basicamente: célula de equilíbrio, banho termostático, agitador magnético, balança analítica, microbureta, densímetro e cromatógrafo gasoso com detector FID.

3.2.1 Célula de Equilíbrio

A célula de equilíbrio é um frasco “encamisado” construído em vidro pyrex, para permitir a visualização das duas fases imiscíveis, conforme é observada na Figura 3.1.

A célula contém coletores laterais (*a* e *b* na Figura 3.1) para a retirada de amostras das fases orgânicas e aquosas sem retirar a tampa da célula, assim não há perturbação do equilíbrio. Nestes locais são colocados septos de borracha, que possibilitam a entrada da agulha da seringa e não permitem a saída do líquido de dentro da célula. A célula também apresenta locais para a conexão da circulação de água pela camisa, representados por *c* e *d* da Figura 3.1. Esta circulação manterá constante a temperatura do líquido no interior da célula.

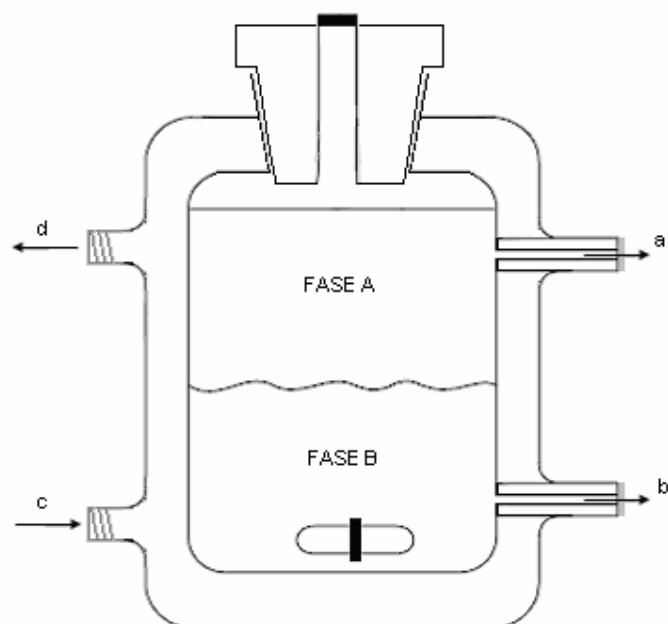


Figura 3.1 – Esquema da célula de equilíbrio

A célula ainda contém uma tampa de teflon que veda a mesma através de um aro de borracha. A tampa apresenta uma abertura que pode ser utilizada na introdução de diversos elementos no interior da célula, ou ainda vedada por uma rolha quando não utilizada.

3.2.2 Banho Termostático, agitador magnético, balança analítica, microbureta e densímetro

O banho ultratermostático do laboratório de Engenharia Química foi utilizado para manter a temperatura do experimento através da circulação de água através da célula de equilíbrio. Ele tem capacidade de 10L e contém um controlador microprocessado (mod.

116C UNITEMP – Fanem) com capacidade de manter a temperatura com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$

Foi realizada uma verificação da temperatura do banho ultratermostático com o auxílio de um termômetro de precisão $0,01^{\circ}\text{C}$ calibra do pela RBC (Rede Brasileira de calibração) nº 2350/06. Assim, para a faixa de valores entre 19°C e 35°C foram anotadas as temperaturas referentes ao banho e ao termômetro, como mostrada na Tabela 3.2 e então correlacionadas por uma equação linear. O resultado obtido é mostrado a seguir:

$$T_t = 0,9676T_b + 1,8222 \quad (3.1)$$

ou

$$T_b = 1,0333T_t - 1,8794 \quad (3.2)$$

Onde T_t é a temperatura do termômetro e T_b é a temperatura do banho.

Tabela 3.2 – Valores das temperaturas usadas na calibração do banho

$T_{\text{banho}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{termometro}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{banho}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{termometro}} (^{\circ}\text{C})$
19	20,16	26	27
19,1	20,28	27	27,8
19,5	20,64	28	28,94
20	21,08	29	29,9
20,5	21,68	30	30,88
21	22,18	31	31,82
22	23,14	32	32,78
23	24,18	33	33,78
24	25,16	34	34,72
25	26,02	34,9	35,52

Após esta verificação as temperaturas de 20, 25 e 35°C escolhidas para serem realizados os experimentos passaram a ser as temperaturas de 20,3; 26,01 e $35,59^{\circ}\text{C}$

respectivamente. O agitador magnético (78HW-1 com velocidade de rotação de 200 rpm) foi utilizado para a mistura da solução no interior da célula de equilíbrio.

Para uma maior precisão na preparação de todas as soluções necessárias durante o experimento trabalhou-se com massa (método gravimétrico) ao invés de volume (método volumétrico). As quantidades dos compostos a serem misturados foram pesadas numa balança analítica (OHAUS modelo AR2140) de precisão $\pm 0,0001$ g e capacidade 210 g. A precisão da balança foi verificada através de pesos padrões sendo a sua variação analisada através do desvio relativo, mostrado na equação 3.3. Os valores são mostrados na Tabela 3.3.

$$\text{Desvio relativo (\%)} = \frac{(P_{\text{balança}} - P_{\text{padrão}})}{P_{\text{padrão}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Tabela 3.3 – Valores para o cálculo da variação da balança

$P_{\text{padrão}}$ (g)	$P_{\text{balança}}$ (g)	Desvio relativo (%)
0,1	0,0998	-0,2000
0,2	0,2001	0,0500
0,5	0,4999	-0,0200
1	0,9983	-0,1700
2	2,0008	0,0400
3	3,0004	0,0133
10	10,0016	0,0160
20	20,0029	0,0145
50	50,0067	0,0134
100	100,0128	0,0128
150	150,0186	0,0124
200	200,0229	0,0114
201	201,0215	0,0107
202	202,0241	0,0119
203	203,0234	0,0115
205	205,0240	0,0117
206	206,0219	0,0106
207	207,0249	0,0120
208	208,0230	0,0111

Como pode ser observado, a balança apresentou uma variação negativa máxima de 0,2% em massa (gramas) e uma variação positiva máxima de 0,05% em massa.

A microbureta de precisão $\pm 0,02 \text{ cm}^3$ foi utilizada para a titulação das soluções na etapa da determinação das curvas binodais.

O densímetro (Anton Paar DMA 4500) de precisão de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ foi utilizado para medir a densidade dos componentes utilizados. Estes valores, por sua vez, foram comparados com valores obtidos na literatura, na temperatura de medição do equipamento (20°C). Os valores da literatura foram obtidos através da equação em função da temperatura extraída de Perry & Green (1999). A Tabela 3.4 mostra estes valores.

Tabela 3.4 – Comparação das densidades obtidas na literatura e medidas no densímetro a 20°C

Substância	$d_{\text{literatura}}$	d_{medida}	Desvio
Tolueno	0,86917	0,86659	0,00258
MIBC	0,80068	0,80062	0,00006
Água	0,99629	0,99829	0,00200

Pela comparação observa-se que as densidades obtidas pela literatura variam no máximo na terceira casa decimal em relação à densidade medida. Assim, será razoável considerar o valor da literatura para a densidade obtida através de uma equação, já que esta é de muito mais utilidade, pois se obtém estes valores para qualquer temperatura, tendo em vista as várias temperaturas trabalhadas no experimento.

Portanto, a equação da literatura foi empregada na etapa de determinação das curvas binodais para obter a massa do componente usado na titulação de acordo com a temperatura ambiente no momento da titulação. A equação e os fatores da mesma para

cada componente utilizado são mostrados na equação 3.4 e na Tabela 3.5 respectivamente.

$$d = C_1 / C_2^{[1+(1-T/C_3)^{C_4}]} \quad (3.4)$$

Tabela 3.5 – Fatores utilizados na equação 3.4 para o cálculo da densidade de acordo com a temperatura

Substância	PM	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Tolueno	92,141	0,84880	0,26655	591,80	0,28780
MIBC	100,161	0,71791	0,26491	571,40	0,28544
Água	18,015	5,45900	0,30542	647,13	0,08100

O resultado da equação é dado em kmol/m³, assim multiplicando pelo respectivo peso molecular e dividindo por 1000 tem-se o resultado em g/cm³.

3.2.3 Cromatógrafo gasoso com detector FID

O Cromatógrafo gasoso Varian, modelo CP 3800 com detector de ionização de chama - FID (CG/FID) com injeção automática foi utilizado para a quantificação dos constituintes das amostras do experimento. Para tal, foi necessária uma coluna resistente à água, pois a maioria das colunas cromatográficas não permitem a passagem deste componente. Assim, foi utilizada uma coluna capilar Chrompack de sílica fundida CP-sil 5 CB de 0,32mm de diâmetro interno, 25m de comprimento e 0,25µm de espessura de filme. As condições operacionais das análises foram:

- Gás de *make up*: ar sintético, nitrogênio e hidrogênio;
- Gás de arraste: hélio;
- Temperatura do detector FID: 300°C;

- Temperatura do injetor: 250 °C com split 1:300;
- Quantidade de amostra injetada: 1 µL;
- Pressão da coluna: 8 psi;
- Programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 80°C, elevação de temperatura a 130°C na razão de 20°C/min permanecem por 0,5 minuto;
- Tempo total de corrida: 3 minutos.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Determinação da Curva Binodal

Nesta etapa, primeiramente, utilizou-se o *software* comercial Aspen plus para a simulação do comportamento dos sistemas escolhidos na etapa anterior. Este cálculo foi realizado de acordo com os modelos de atividade NRTL e UNIQUAC através dos dados disponíveis no banco de dados do programa. A pressão utilizada foi de 690 mm de Hg (pressão do local do experimento). Os resultados são mostrados nas figuras a seguir.

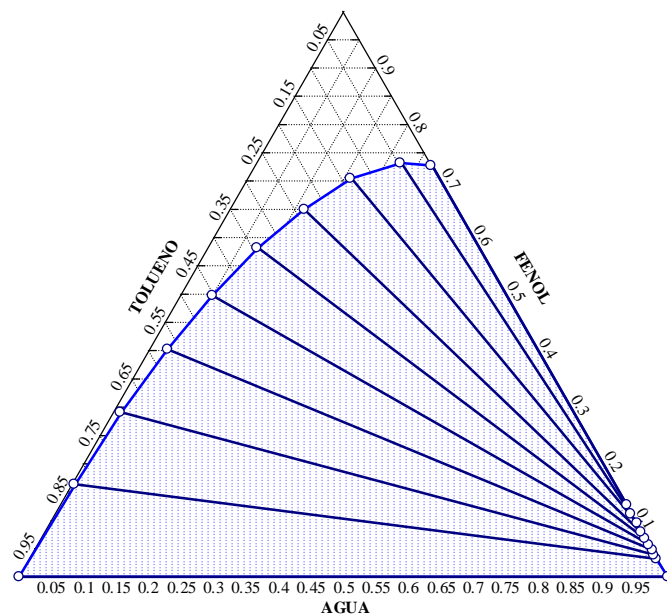


Figura 3.2 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o tolueno na temperatura de 20°C (valores em frações mássicas)

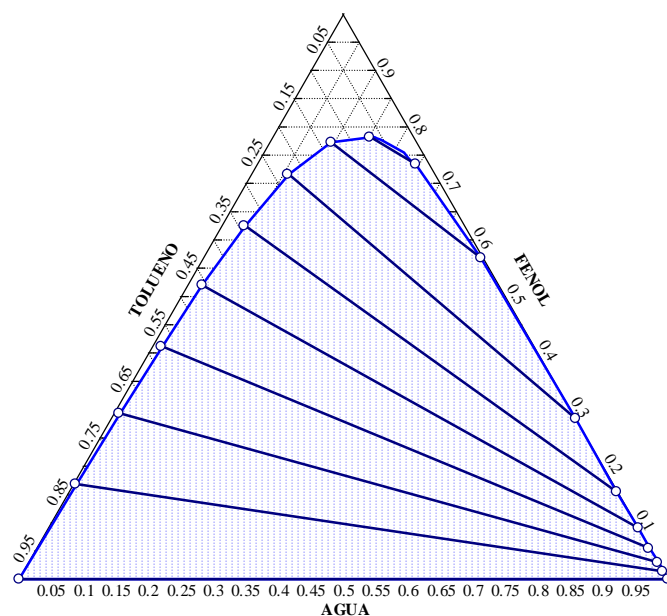


Figura 3.3 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o tolueno na temperatura de 20°C (valores em frações mássicas)

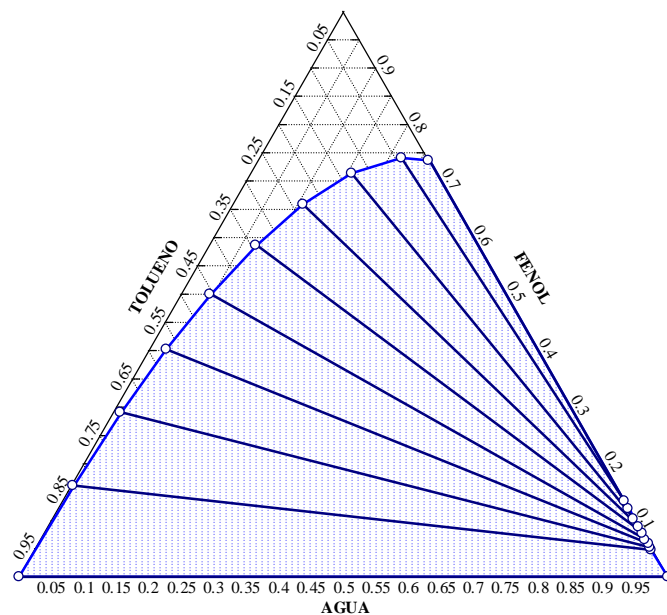


Figura 3.4 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o tolueno na temperatura de 26°C (valores em frações mássicas).

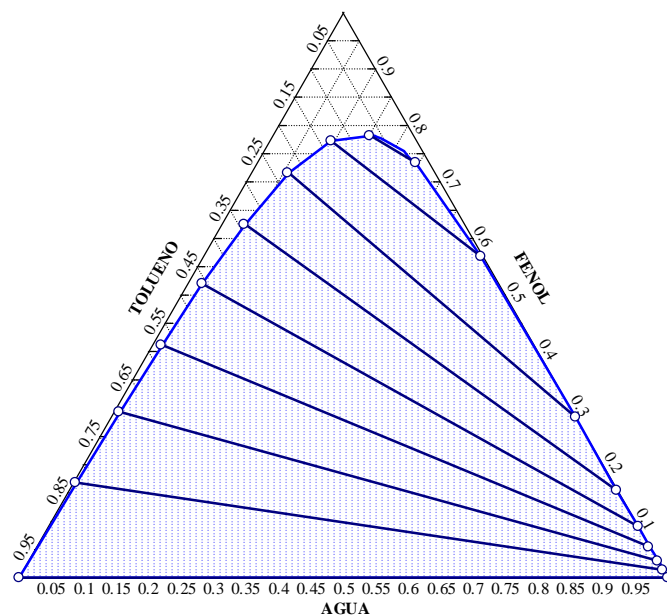


Figura 3.5 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o tolueno na temperatura de 26°C (valores em frações mássicas).

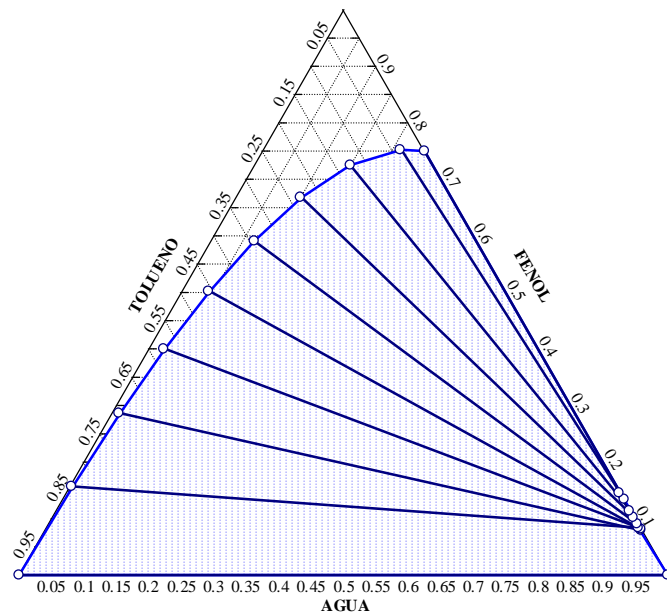


Figura 3.6 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o tolueno na temperatura de 35°C (valores em frações mássicas).

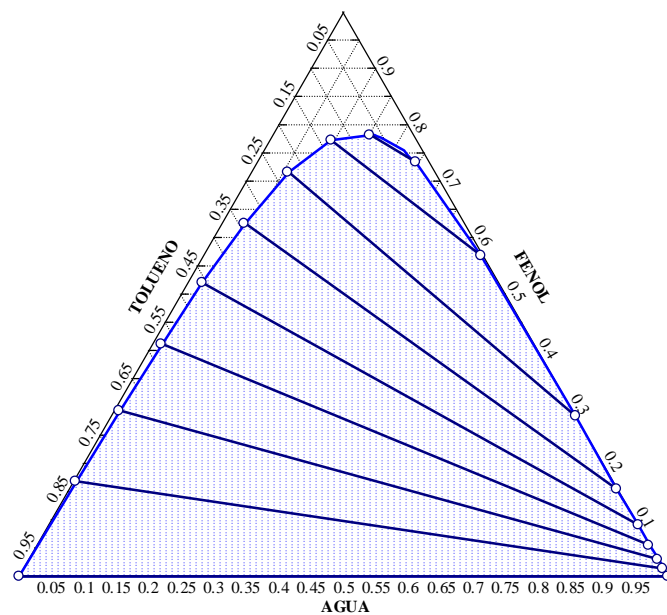


Figura 3.7 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o tolueno na temperatura de 35°C (valores em frações mássicas).

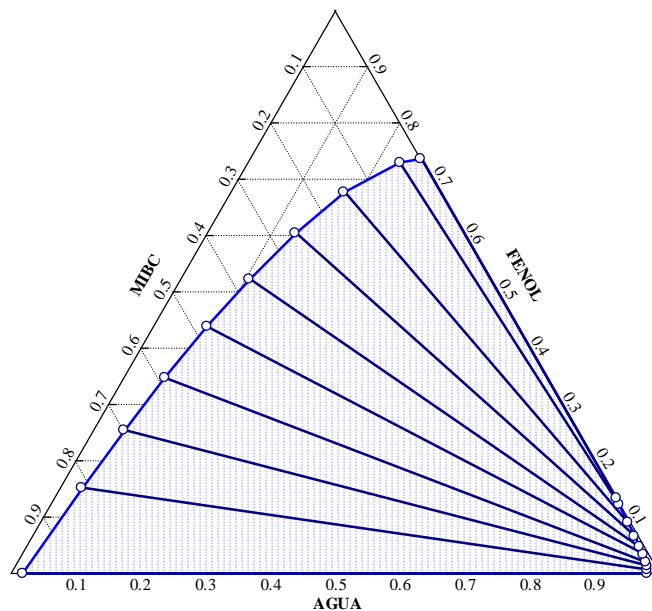


Figura 3.4 – Predição da curva binodal segundo o modelo de NRTL tendo como solvente o MIBC na temperatura de 26°C (valores em frações mássicas).

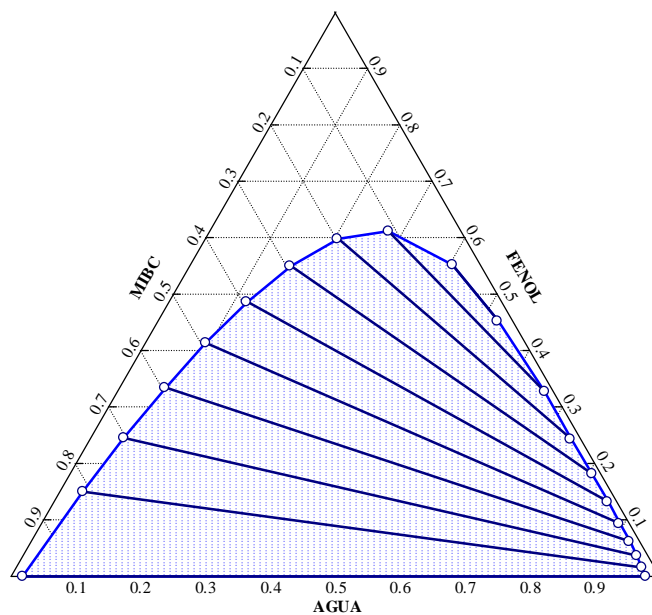


Figura 3.5 – Predição da curva binodal segundo o modelo de UNIQUAC tendo como solvente o MIBC na temperatura de 26°C (valores em frações mássicas).

Esta simulação permitiu a informação do tipo dos sistemas em estudo. As simulações para o sistema água + fenol + tolueno em todas as temperaturas apresentadas mostrou tanto pelo modelo NRTL como pelo UNIQUAC um sistema tipo 2. Para o sistema água + fenol + MIBC o modelo NRTL mostra um sistema tipo 2 e o modelo UNIQUAC um sistema tipo 1, indicando certa diferença entre as predições dos modelos NRTL e UNIQUAC.

Com o auxílio destes gráficos foram então determinadas experimentalmente as curvas de equilíbrio.

De acordo com Gonzalez et al. (1986) as curvas binodais, ou curvas de equilíbrio de sistemas ternários (à temperatura constante), podem ser determinadas pela titulação da mistura de dois componentes de concentrações conhecidas com um terceiro componente, até a observação de um turvamento da solução. Este método é chamado de determinação do ponto de turbidez. Para a determinação do lado orgânico da curva, titula-se a solução dos outros dois componentes com água e para o lado aquoso titula-se com o solvente. A mistura de concentração conhecida é mantida em um frasco que é tampado para evitar a evaporação e contém uma “camisa” para a circulação de água vinda de um termostato para manter a temperatura do líquido no seu interior constante. A titulação se dá pela adição do terceiro componente através de uma abertura superior na tampa do frasco. A solução no seu interior é agitada constantemente (durante todo o procedimento) por um agitador magnético. No momento em que a transição da homogeneidade para o turvamento é observada a titulação termina e anota-se o volume gasto.

Assim, para a determinação do lado orgânico das curvas foram preparadas soluções contendo fenol e solvente (tolueno ou MIBC) para serem tituladas com água e para o lado aquoso foram preparadas soluções contendo fenol e água para serem tituladas com

solvente (tolueno ou MIBC). As soluções foram preparadas pela medida das massas dos componentes na balança analítica e a titulação foi realizada com a microbureta.

A solução de concentração conhecida foi colocada na célula de equilíbrio e mantida sob agitação e temperatura constante. A temperatura da célula foi controlada pela circulação de água vinda do banho termostático. Teve-se o cuidado de manter a circulação na máxima permitida pelo equipamento para evitar ao máximo a perda de calor durante a circulação da água.

A Figura 3.6 mostra a montagem dos equipamentos para esta etapa, onde o número 1 indica a célula de equilíbrio, 2 indica o agitador magnético e 3 a microbureta. Cada ponto estudado foi repetido três vezes para obter-se maior confiabilidade nos resultados.



Figura 3.6 – Esquema de montagem dos equipamentos para o método da determinação do ponto de turbidez.

O volume do componente adicionado foi transformado em massa através de sua densidade, cujo valor foi calculado de acordo com a equação apresentada anteriormente.

As transformações do volume em massa foram feitas de acordo com a seguinte equação:

$$m_i = v_i . d_i \quad (3.5)$$

onde m indica a massa em gramas, v o volume em ml, d a densidade em g/ml e o subscrito i o componente (1 para o fenol, 2 para a água e 3 para o solvente, tolueno ou MIBC).

Para a confecção das curvas binodais essas massas foram transformadas para frações mássicas de acordo com as equações abaixo:

$$w_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (3.6)$$

Onde w é a fração mássica do componente i .

3.3.2 Determinação das Linhas de Amarração

A determinação das linhas de amarração é a etapa principal deste estudo, pois serão estes os dados utilizados na predição dos coeficientes de atividade para o sistema em questão.

Neste procedimento foram preparadas misturas ternárias com composições que pertencem à região de duas fases (região abaixo da curva binodal). Assim, com o auxílio dos diagramas obtidos pelo programa Aspen, foram escolhidos alguns pontos nesta região e, através de suas frações mássicas foram calculadas as massas de cada

componente para cada ponto do experimento tendo como referência a máxima massa de solução a ser pesada conforme a capacidade da balança. Portanto, sendo a capacidade da balança de 210g e a massa da célula de aproximadamente 171g (a célula mais pesada tem aproximadamente 171g, a intermediária 168g e a mais leve 159g) sobram 39g para serem preenchidos com solução.

Assim, na balança analítica, foram pesados os três componentes (fenol, água e solvente) diretamente na célula de equilíbrio para evitar perda dos componentes. Imediatamente após a pesagem foi colocado o “peixinho” junto com a solução e fechada a célula. Em seguida a célula foi conectada ao banho termostático e deixada, a solução, sob agitação vigorosa por, no mínimo, 2 horas para total contato entre os componentes (SENOL, 2006). Logo após, as soluções foram mantidas em repouso por aproximadamente 10 horas para a separação da fase orgânica e da fase aquosa. O tempo de repouso foi baseado no trabalho de Gonzalez et al. (1986) que apresenta resultados de vários sistemas envolvendo fenol. Segundo o autor, este período é suficiente para que os sistemas atinjam o equilíbrio.

É importante que a interface entre as fases formadas fique localizada aproximadamente no centro da célula para não haver perturbação do sistema em equilíbrio na retirada das amostras. Portanto, quando isto não ocorreu, repetiu-se o experimento com outro ponto da região abaixo da curva binodal.

Para a determinação, no equilíbrio, das concentrações dos componentes em cada fase, foram retiradas amostras das duas fases formadas, de cada ponto experimental para serem analisadas. As amostras foram retiradas, uma de cada vez, com uma seringa de vidro de 5 ml e agulha de 6 cm de comprimento, comprimento este que alcança o centro da célula para que a amostra não viesse a sofrer nenhuma alteração devido à interferência das paredes. A cada retirada a seringa e a agulha foram lavadas e secadas

em estufa para evitar contaminação cruzada. Após coletadas as amostras foram injetadas em frascos (vials) de 2 ml vedados por septo de silicone e uma de rosca e conservadas em temperatura baixa até o momento das análises.

Cada ponto experimental foi repetido 3 vezes (em triplicata) para maior confiabilidade dos dados.

3.3.3 Análise das amostras

A análise das amostras foi realizada no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) da UFPR. Utilizou-se o cromatógrafo gasoso com as especificações já citadas. A coluna cromatográfica utilizada, embora resistente à água, apresentou leve saturação, por isso foram intercaladas às corridas de amostras uma limpeza com passagem do gás de arraste a uma temperatura de 200°C por 10 minutos, para a evaporação de qualquer resíduo que tenha ficado na coluna.

Antes das análises o equipamento era estabilizado e as amostras eram retiradas do refrigerador para que ficassem homogêneas a uma temperatura que fosse menor do que a temperatura do experimento. Com isso garantia-se que a amostra tivesse condições semelhantes daquelas do momento de sua retirada do sistema em equilíbrio.

Também foi realizado um teste de repetitividade para avaliar a incerteza de injeção do cromatógrafo. Para tal, foram feitas 10 medições sucessivas de uma amostra qualquer obtida em um experimento e aplicada a estatística já descrita.

Na cromatografia com detector FID a água não é detectada, assim utilizou-se a normalização das frações dos outros dois componentes quantificados na análise para encontrar a fração de água correspondente.

Para a determinação das frações dos componentes detectados na análise cromatográfica das amostras utilizou-se a padronização externa que será comentada a seguir.

3.3.4 Padronização Externa

O recurso da padronização externa é o método de padronização mais empregado na química analítica (HARVEY, 2000). Este método consta na construção de uma curva de calibração através da análise de amostras de concentrações conhecidas (amostras padrão). O sinal (área) de cada componente obtido no equipamento devido à análise das amostras padrão é correlacionado com a concentração do mesmo. Assim, é obtida uma relação entre a concentração do composto de interesse e a área. Esta correlação é então utilizada na determinação da concentração das amostras do experimento.

Neste trabalho de equilíbrio líquido-líquido foram preparadas amostras padrão referentes à fase orgânica (padrões orgânicos) e amostras padrão referentes à fase aquosa (padrões aquosos) tendo como referência as curvas binodais anteriormente construídas.

Portanto, foram preparadas soluções homogêneas com dois ou três componentes tendo, os padrões orgânicos, menor concentração de água e os padrões aquosos, maior concentração de água. As concentrações dos outros dois compostos (fenol e solvente) foram estipuladas de acordo com a faixa de interesse que verificada através curva binodal.

Assim, os padrões foram analisados e os resultados correlacionados através de uma equação polinomial ou linear, de acordo com o comportamento das soluções.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.1 Curva binodal experimental

Os sistemas estudados foram: água + fenol + tolueno a 20,3°C, água + fenol + tolueno a 26,01°C, água + fenol + tolueno a 35,59°C e água + fenol + metil iso-butil cetona a 26,01°C. As curvas binodais experimentais destes sistemas foram obtidas pela metodologia já descrita. As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam as frações mássicas de todos os componentes obtidas através dos experimentos para os solventes tolueno e metil iso-butil cetona nas temperaturas já citadas. Todos os pontos apresentados são os resultados das médias obtidas de três repetições. Os valores de cada repetição e o desvio padrão encontrado para cada ponto devido às repetições são apresentados no Apêndice 1.

Tabela 4.1 – Frações mássicas dos componentes água, fenol e tolueno para as curvas binodais experimentais dos sistemas nas temperaturas de 20,3°C e 26,01°C.

T = 20,3°C				T = 26,01°C			
Fase orgânica				Fase orgânica			
Ponto	Água	Fenol	Tolueno	Ponto	Água	Fenol	Tolueno
1	0,0071	0,0526	0,9403	1	0,0031	0,0500	0,9469
2	0,0098	0,1371	0,8531	2	0,0105	0,1487	0,8409
3	0,0202	0,1857	0,7941	3	0,0186	0,2456	0,7358
4	0,0218	0,2719	0,7062	4	0,0329	0,3386	0,6285
5	0,0492	0,4505	0,5004	5	0,0480	0,4444	0,5076
6	0,0779	0,5606	0,3615	6	0,0829	0,5461	0,3710
7	0,0699	0,5296	0,4006	7	0,0646	0,5142	0,4212
8	0,0908	0,6108	0,2984	8	0,0845	0,5950	0,3205
9	0,0909	0,6101	0,2990	9	0,1161	0,6619	0,2220
10	0,0975	0,6387	0,2638	10	0,1636	0,6847	0,1516
11	0,1715	0,7133	0,1151	11	0,2799	0,7091	0,0110
12	0,2738	0,6962	0,0300	12	0,2956	0,7044	0,0000
13	0,2834	0,7166	0,0000				
Fase aquosa				Fase aquosa			
Ponto	Água	Fenol	Tolueno	Ponto	Água	Fenol	Tolueno
1	0,9582	0,0401	0,0017	1	0,9623	0,0348	0,0029
2	0,9483	0,0501	0,0015	2	0,9569	0,0402	0,0029
3	0,9287	0,0701	0,0012	3	0,9481	0,0500	0,0019
4	0,9113	0,0887	0,0000	4	0,9286	0,0699	0,0014
				5	0,9384	0,0602	0,0014
				6	0,9207	0,0793	0,0000

Tabela 4.2 – Frações mássicas dos componentes água, fenol e tolueno para a curva binodal experimental do sistema na temperatura de 35,59°C.

T = 35,59°C			
Fase orgânica			
Ponto	Água	Fenol	Tolueno
1	0,0129	0,0497	0,9375
2	0,0144	0,1479	0,8377
3	0,0167	0,1873	0,7960
4	0,0196	0,2385	0,7419
5	0,0332	0,3384	0,6284
6	0,0498	0,4276	0,5226
7	0,0687	0,5109	0,4204
8	0,0936	0,5881	0,3183
9	0,1293	0,6523	0,2184
10	0,1659	0,6900	0,1440
11	0,2764	0,6992	0,0244
12	0,3273	0,6727	0,0000
Fase aquosa			
Ponto	Água	Fenol	Tolueno
1	0,9582	0,0401	0,0017
2	0,9483	0,0501	0,0015
3	0,9287	0,0701	0,0012
4	0,9113	0,0887	0,0000

Tabela 4.3 – Frações mássicas dos componentes fenol, água e metil iso-butil cetona (MIBC) para a curva binodal experimental do sistema na temperatura de 26,01°C.

T = 26,01°C			
Fase orgânica			
Ponto	Água	Fenol	MIBC
1	0,0259	0,0500	0,9242
2	0,0356	0,1457	0,8187
3	0,0461	0,2393	0,7145
4	0,0494	0,3331	0,6175
5	0,0557	0,4150	0,5293
6	0,0647	0,5187	0,4166
7	0,0809	0,5969	0,3222
8	0,0949	0,6341	0,2710
9	0,1056	0,6706	0,2238
10	0,1986	0,7208	0,0806
11	0,2279	0,7113	0,0608
12	0,2956	0,7044	0,0000
Fase aquosa			
Ponto	Água	Fenol	MIBC
1	0,9733	0,0149	0,0118
2	0,9583	0,0355	0,0062
3	0,9456	0,0505	0,0040
4	0,9223	0,0777	0,0000
5	0,9741	0,0077	0,0182
6	0,9375	0,0605	0,0020
7	0,9207	0,0793	0,0000

Os máximos desvios padrão encontrados para as frações mássicas dos experimentos envolvendo tolueno foram: 0,0424 para o experimento a 20,3°C; 0,0488 para o experimento a 26,01°C e 0,0040 para o experimento a 35,59°C. Para o experimento envolvendo MIBC a 26,01°C o desvio padrão foi de 0,0247. Estes desvios representam a reprodutibilidade do experimento ocasionada pelas diferentes condições entre as repetições como temperatura ambiente, pressão, umidade, analista (devido à visualização do turvamento), etc. O menor desvio dado pelo experimento a 35,59°C é justificado por ele ter sido o último a ser realizado, demonstrando melhor acuidade do analista.

As frações mássicas foram representadas no diagrama ternário juntamente com as linhas de amarração obtidas e serão apresentadas mais adiante.

4.2 Linhas de Amarração

Para a determinação das frações de cada componente das amostras obtidas no equilíbrio dos pontos experimentais foram feitas as curvas de calibração das fases aquosas e orgânicas para o fenol e o solvente em cada temperatura. As curvas foram obtidas de acordo com o melhor ajuste dos valores experimentais. Os gráficos das curvas de calibrações são apresentados a seguir.

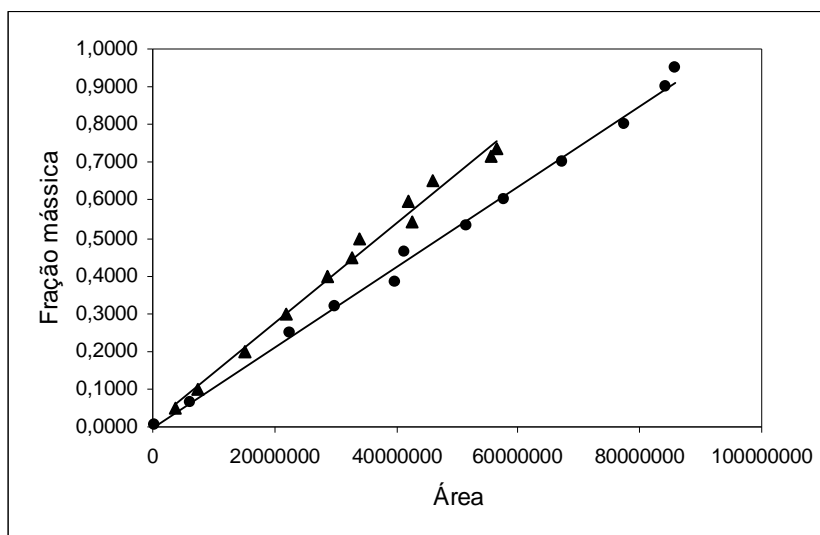


Figura 4.1 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase orgânica para as análises a $T=20,3^{\circ}\text{C}$.

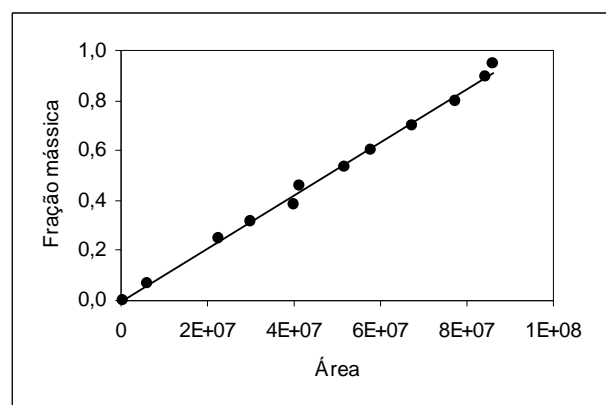
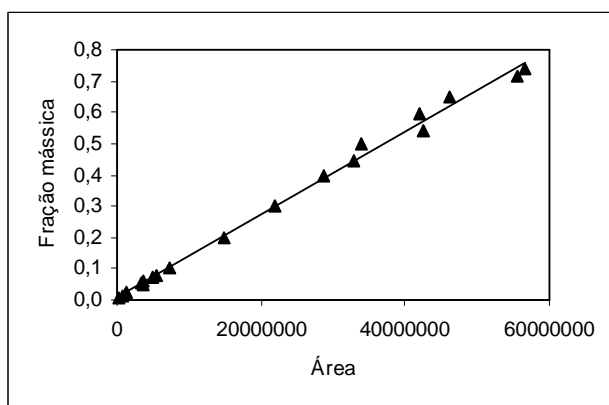


Figura 4.2 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase aquosa para as análises a $T=20,3^{\circ}\text{C}$.

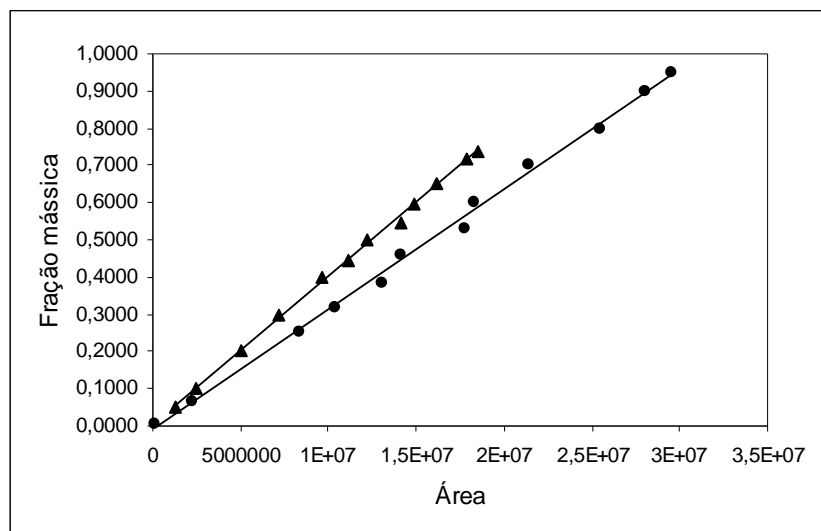


Figura 4.3 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase orgânica para as análises a $T=26,01^{\circ}\text{C}$.

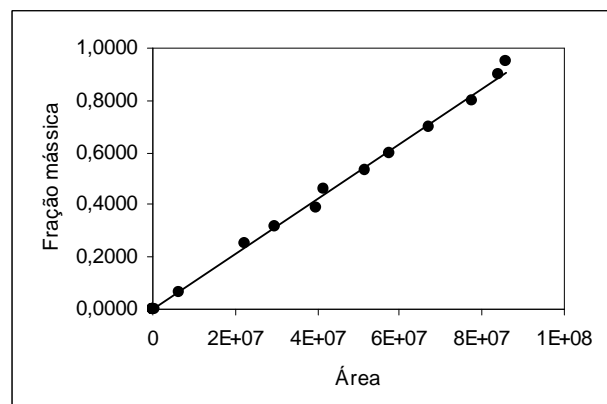
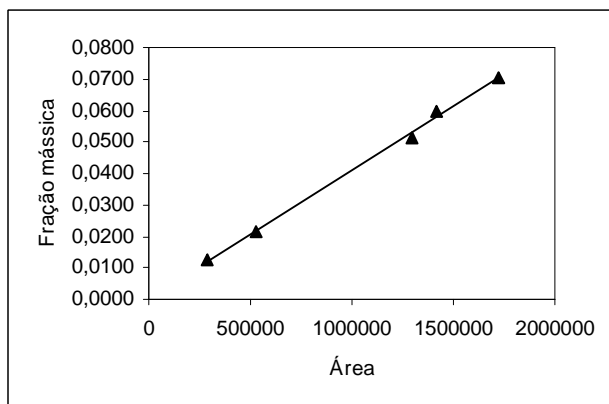


Figura 4.4 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase aquosa para as análises a $T=26,01^{\circ}\text{C}$.

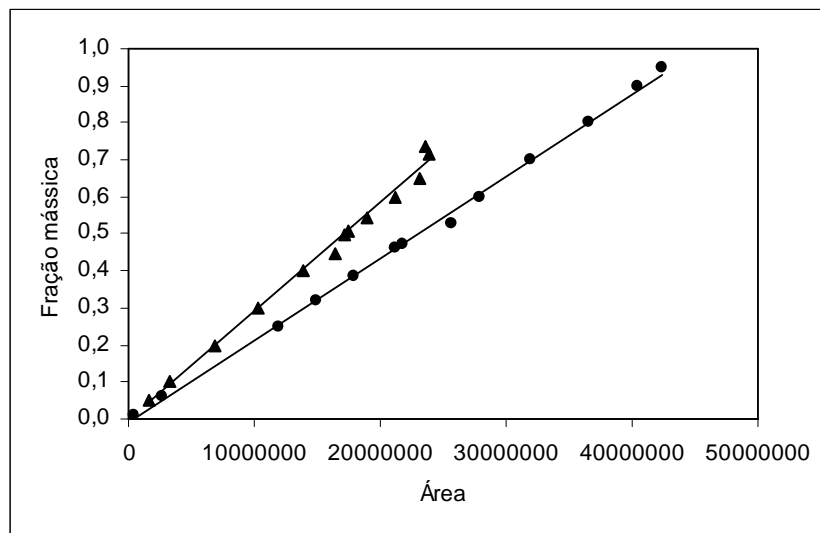


Figura 4.5 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase orgânica para as análises a $T=35,59^{\circ}\text{C}$.

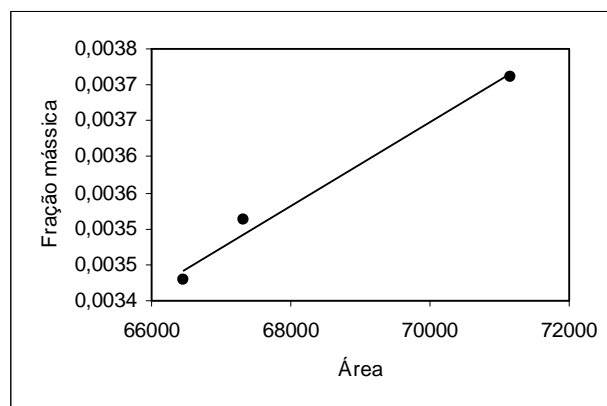
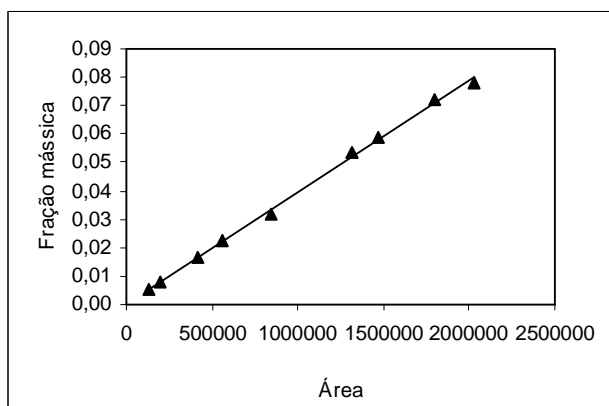


Figura 4.6 – Curva de calibração para o fenol (▲) e tolueno (●) na fase aquosa para as análises a $T=35,59^{\circ}\text{C}$.

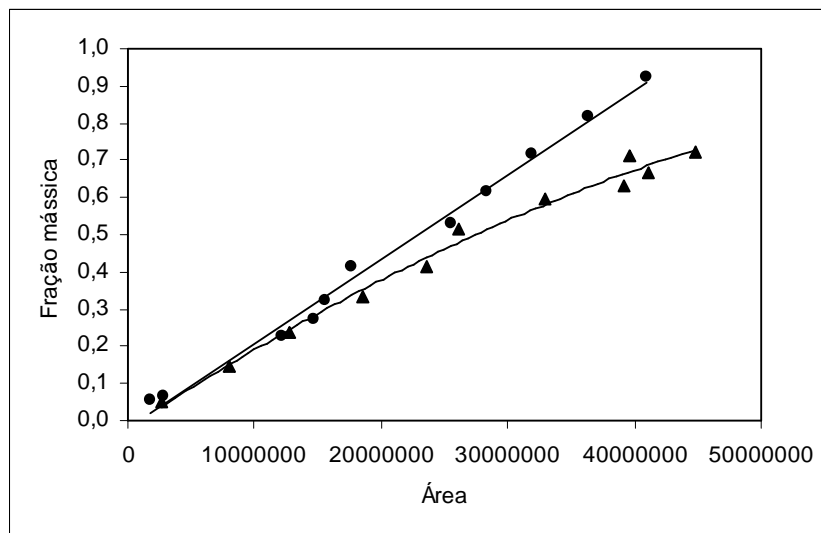


Figura 4.7 – Curva de calibração para o fenol (▲) e MIBC (●) na fase orgânica para as análises a $T=26,01^{\circ}\text{C}$.

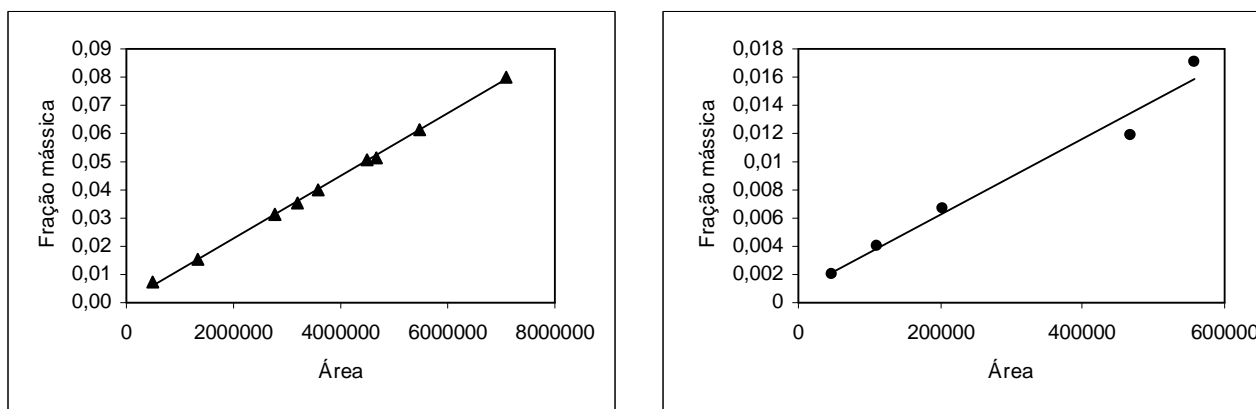


Figura 4.8 – Curva de calibração para o fenol (▲) e MIBC (●) na fase aquosa para as análises a $T=26,01^{\circ}\text{C}$.

As equações e os respectivos coeficientes de correlação, R^2 , das curvas de calibração são apresentados na Tabela 4.4. Nesta tabela y indica a fração mássica e x a área obtida na cromatografia.

Tabela 4.4 – Correlações das curvas de calibração

Temperatura (°C)	Fase	Componente	Correlação	R ²
20,3	orgânica	Fenol	$y = 1.10^{-8}x + 0,0136$	0,9901
		Tolueno	$y = 1.10^{-8}x - 0,0035$	0,9956
	aquosa	Fenol	$y = 1.10^{-8}x + 0,0075$	0,9953
		Tolueno	$y = 1.10^{-8}x - 0,0035$	0,9956
26,01	orgânica	Fenol	$y = 4.10^{-8}x + 0,0064$	0,9984
		Tolueno	$y = 3.10^{-8}x - 0,0116$	0,9972
	aquosa	Fenol	$y = 4.10^{-8}x + 0,0001$	0,9989
		Tolueno	$y = 1.10^{-8}x - 0,0012$	0,9977
35,59	orgânica	Fenol	$y = 2.10^{-8}x - 0,0033$	0,9916
		Tolueno	$y = 2.10^{-8}x - 0,0105$	0,9981
	aquosa	Fenol	$y = 4.10^{-8}x + 0,0002$	0,9985
		Tolueno	$y = 6.10^{-8}x - 0,0004$	0,9857
26,01	orgânica	Fenol	$y = -1.10^{-16}x^2 + 2.10^{-8}x - 0,0231$	0,9885
		MIBC	$y = 2.10^{-8} - 0,0181$	0,9920
	aquosa	Fenol	$y = 1.10^{-8}x + 0,0006$	0,9988
		MIBC	$y = 3.10^{-8}x + 0,0008$	0,9738

Os valores de R² mostrados na tabela anterior indicam que, as equações obtidas para representar os componentes em cada sistema são adequadas, pois todos os coeficientes de correlação obtidos foram maiores que 0,97. Para os comportamentos em fase aquosa, talvez, fosse necessário um maior número de pontos para obter uma correlação mais adequada, entretanto, esta fase possui uma região pequena de concentrações de miscíveis entre os três componentes dos sistemas em questão dificultando na preparação das soluções a serem analisadas.

Para a realização do experimento foram preparadas misturas dos três componentes de cada experimento. Cada experimento foi repetido três vezes e a média dos pontos de mistura são apresentados na Tabela 4.5. As frações mássicas das repetições dos pontos

de mistura não tiveram variações significativas, pois as diferenças entre as frações não ultrapassaram a terceira casa decimal, por isso as repetições não serão apresentadas.

Tabela 4.5 – Frações mássicas dos pontos de mistura dos experimentos.

Água + fenol + tolueno a 20,3°C				Água + fenol + tolueno a 26,01°C			
amostra	água	fenol	Tolueno	amostra	água	fenol	tolueno
1	0,6200	0,0401	0,3399	1	0,6201	0,0601	0,3198
2	0,5096	0,0902	0,4002	2	0,5093	0,0903	0,4004
3	0,6383	0,1132	0,2485	3	0,6380	0,1134	0,2486
4	0,5809	0,1977	0,2214	4	0,5806	0,1977	0,2216
5	0,6250	0,2501	0,1249	5	0,6976	0,2223	0,0801
6	0,6901	0,2499	0,0599	6	0,6897	0,2498	0,0605
7	0,6909	0,2887	0,0204	7	0,6908	0,2889	0,0203
Água + fenol + tolueno a 35,59°C				Água + fenol + MIBC a 26,01°C			
amostra	água	fenol	Tolueno	amostra	água	fenol	MIBC
1	0,6216	0,0402	0,3383	1	0,6030	0,0303	0,3666
2	0,5095	0,0902	0,4002	2	0,5703	0,0802	0,3495
3	0,6381	0,1134	0,2486	3	0,5370	0,1654	0,2977
4	0,5809	0,1977	0,2215	4	0,5157	0,2343	0,2499
5	0,6204	0,1996	0,1800	5	0,4804	0,2991	0,2205
6	0,7125	0,1820	0,1055	6	0,4500	0,4298	0,1202
7	0,6231	0,2512	0,1257	7	0,4590	0,5002	0,0407
8	0,6746	0,2621	0,0633				
9	0,6909	0,2889	0,0202				

Tendo em mãos as curvas de calibração foi possível obter as frações mássicas do fenol e solvente (tolueno ou MIBC) das amostras orgânicas e aquosas retiradas nos experimentos de equilíbrio. As frações mássicas de água foram obtidas pela normalização das frações mássicas. Cada ponto experimental foi realizado em triplicata assim a média das frações mássicas foram consideradas. Os resultados destas médias são apresentados nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 e os resultados de cada repetição assim como o desvio padrão de cada amostra são apresentados no Apêndice 2.

Tabela 4.6 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + tolueno (3) a 20,3°C.

Fase orgânica				Fase aquosa			
amostra	w_1	w_2	w_3	amostra	w_1	w_2	w_3
1	0,0478	0,0679	0,8843	1	0,9769	0,0231	0,0000
2	0,0387	0,1536	0,8077	2	0,9727	0,0273	0,0000
3	0,0912	0,2492	0,6596	3	0,9672	0,0328	0,0000
4	0,2057	0,3607	0,4336	4	0,9628	0,0372	0,0000
5	0,2649	0,4619	0,2732	5	0,9583	0,0417	0,0000
6	0,3122	0,5242	0,1636	6	0,9526	0,0474	0,0000
7	0,3566	0,6129	0,0306	7	0,9433	0,0567	0,0000

Tabela 4.7 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + tolueno (3) a 26,01°C.

Fase orgânica				Fase aquosa			
amostra	w_1	w_2	w_3	amostra	w_1	w_2	w_3
1	0,0808	0,1217	0,7975	1	0,9717	0,0283	0,0000
2	0,0762	0,1616	0,7622	2	0,9688	0,0312	0,0000
3	0,0544	0,2683	0,6773	3	0,9633	0,0367	0,0000
4	0,1020	0,4058	0,4933	4	0,9618	0,0382	0,0000
5	0,1158	0,6331	0,2511	5	0,9493	0,0507	0,0000
6	0,1296	0,6937	0,1767	6	0,9393	0,0607	0,0000
7	0,2018	0,7446	0,0536	7	0,9268	0,0732	0,0000

Tabela 4.8 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + tolueno (3) a 35,59°C.

Fase orgânica				Fase aquosa			
amostra	w_1	w_2	w_3	amostra	w_1	w_2	w_3
1	0,1568	0,0666	0,7766	1	0,9773	0,0221	0,0005
2	0,1449	0,1465	0,7086	2	0,9658	0,0336	0,0006
3	0,1389	0,2472	0,6139	3	0,9593	0,0400	0,0007
4	0,1260	0,4141	0,4599	4	0,9522	0,0471	0,0007
5	0,1346	0,4544	0,4109	5	0,9493	0,0502	0,0005
6	0,1208	0,5373	0,3420	6	0,9439	0,0554	0,0007
7	0,1532	0,5690	0,2778	7	0,9414	0,0578	0,0008
8	0,1783	0,6676	0,1541	8	0,9328	0,0665	0,0007
9	0,2588	0,7020	0,0392	9	0,9188	0,0808	0,0004

Tabela 4.9 – Frações mássicas da média das amostras para o experimento água (1) + fenol (2) + MIBC (3) a 26,01°C.

Fase orgânica				Fase aquosa			
amostra	w_1	w_2	w_3	amostra	w_1	w_2	w_3
1	0,0095	0,0716	0,9189	1	0,9737	0,0013	0,0250
2	0,0017	0,1934	0,8049	2	0,9737	0,0029	0,0234
3	0,0656	0,3377	0,5967	3	0,9769	0,0075	0,0156
4	0,0615	0,4404	0,4981	4	0,9737	0,0142	0,0121
5	0,0683	0,5200	0,4118	5	0,9715	0,0209	0,0076
6	0,0922	0,6739	0,2339	6	0,9530	0,0419	0,0051
7	0,1980	0,7392	0,0628	7	0,9397	0,0585	0,0018

Os máximos desvios padrão calculados das frações mássicas das repetições dos experimentos envolvendo tolueno foram: 0,0650 para o experimento a 20,3°C; 0,0326 para o experimento a 26,01°C e 0,0377 para o experimento a 35,59°C. Para o experimento envolvendo MIBC a 26,01°C o desvio padrão foi de 0,0801. Da mesma forma, estes desvios representam a reprodutibilidade do experimento ocasionada pelas diferentes condições entre as repetições como temperatura ambiente, pressão, umidade, analista, etc.

É interessante comentar que as duas últimas amostras dos experimentos do solvente tolueno a 20,3 e 35,59°C e a última amostra dos experimentos a 26,01°C envolvendo os solventes tolueno e MIBC apresentaram inversão de fases, ou seja, após o equilíbrio, a fase aquosa apresentava-se na parte superior e a fase orgânica na parte inferior. Isto se deve ao fato de haver uma baixa concentração de solvente (componente leve), conseqüentemente haverá maior concentração de água na fase orgânica aumentando a densidade da mesma tornando-a mais densa que a fase aquosa, ocasionando a inversão das fases.

Os resultados das linhas de amarração e os pontos de mistura juntamente com as curvas binodais experimentais, são apresentados no diagrama ternário nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 mostradas a seguir.

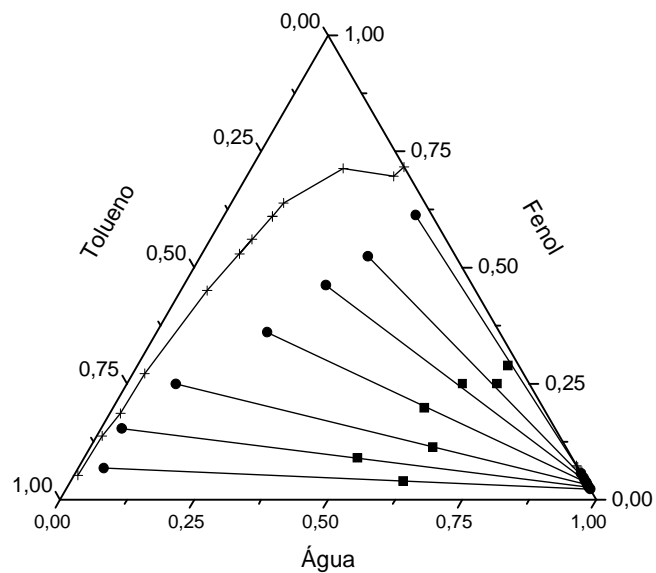


Figura 4.9 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (•) obtidas para o sistema água + fenol + tolueno com $T=20,3^{\circ}\text{C}$

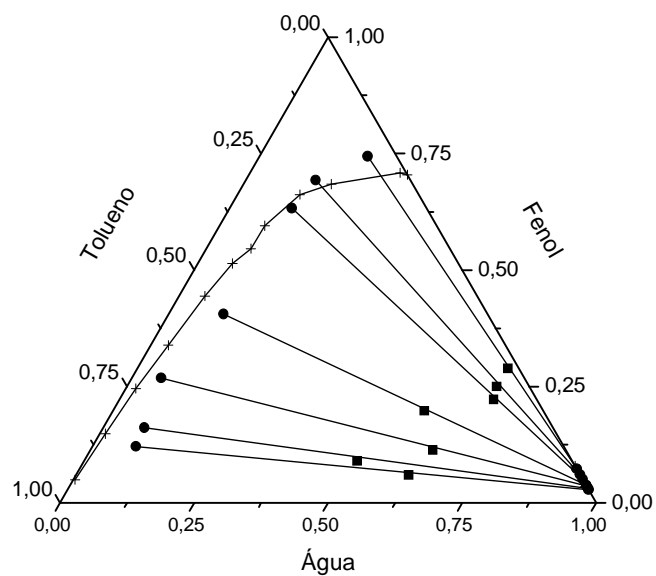


Figura 4.10 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (•) obtidas para o sistema água + fenol + tolueno com $T=26,01^{\circ}\text{C}$

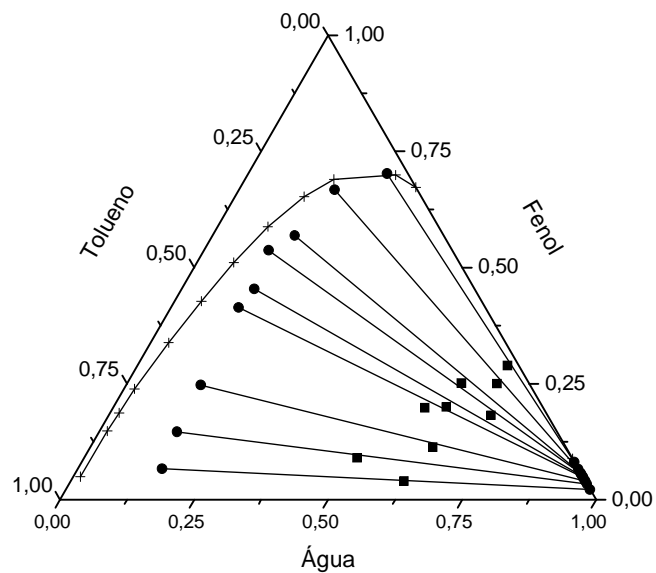


Figura 4.11 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (●) obtidas para o sistema água + fenol + tolueno com $T=35,59^{\circ}\text{C}$

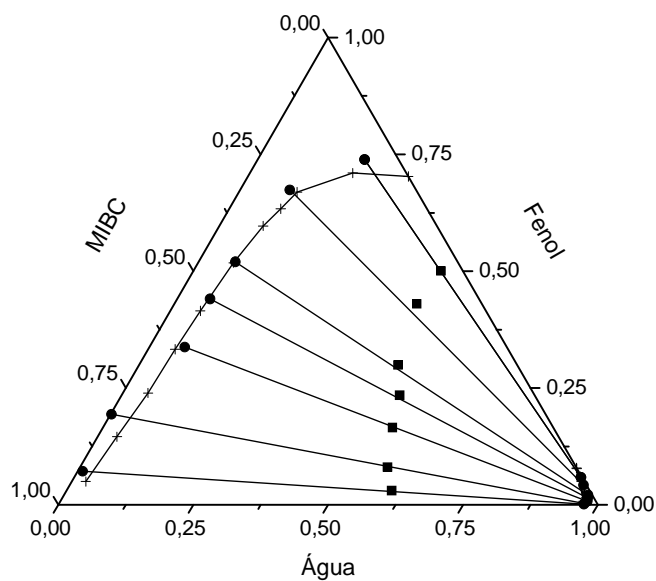


Figura 4.12 – Curva binodal (+), pontos de mistura (■) e linhas de amarração (●) obtidas para o sistema água + fenol + MIBC com $T=26,01^{\circ}\text{C}$

Observa-se, através das figuras anteriores, que as curvas binodais experimentais e os pontos de equilíbrio líquido-líquido tiveram maior coincidência nos sistemas água + fenol + tolueno a 26,01°C e água + fenol + MIBC a 26,01°C. Já para o sistema água + fenol + tolueno a 20,3°C e a 35,59°C não houve tal concordância. Entretanto, todas as curvas binodais assemelham-se com as previsões do modelo NRTL feitas através do programa Aspen. Em todos os experimentos, alguns pontos de mistura não coincidem exatamente com a linha de amarração, entretanto o desvio é pequeno indicando certo grau de qualidade dos dados.

Todas estas diferenças podem ter ocorrido por falhas na metodologia a serem discutidas em seguida.

Em se tratando da metodologia utilizada na obtenção dos pontos das linhas de amarração um fator crítico é a análise cromatográfica. No decorrer do desenvolvimento da técnica observou-se que ocorriam certas variações nos resultados obtidos de um dia para outro (não de dias seguidos). Assim nos últimos experimentos realizados (envolvendo tolueno a 35,59 e 26,01°C) tomou-se o cuidado de executar as análises em uma única etapa, sem interrupções que poderiam mudar as condições do equipamento.

Também deve ser considerada a saturação da coluna cromatográfica, que, após o conhecimento de tal problema, passou-se a realizar limpezas de 10 minutos entre cada 10 análises através do aumento da temperatura do gás de arraste até 200°C para a eliminação dos supostos interferentes contidos na coluna.

Portanto, estes fatores referentes à análise cromatográfica podem ter afetado as primeiras análises que são referentes ao experimento envolvendo o solvente tolueno a 20,3°C.

Outro fator de possível desvio de valor é a maneira de conservação da amostra que, mesmo sendo à baixa temperatura e com frascos bem vedados, sempre era sentido o cheiro de fenol e solvente quando as amostras eram retiradas para análise.

Mas o fator que pode ter causado mais desvios nos pontos das linhas de amarração é a injeção das amostras. Para analisar tal fato foi feito um teste de repetitividade para avaliar a incerteza na injeção das amostras no cromatógrafo. Foram realizadas 10 medições sucessivas de uma amostra da fase orgânica obtida no experimento do sistema água + fenol + tolueno a 35,59°C. Os resultados são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Teste de repetitividade de injeção

Repetição	Fração mássica	
	Tolueno	Fenol
1	0,1599	0,6769
2	0,1369	0,6242
3	0,1554	0,6714
4	0,1334	0,6303
5	0,1372	0,6110
6	0,1464	0,6484
7	0,1473	0,6417
8	0,1569	0,6875
9	0,1525	0,6098
10	0,1512	0,6642
Média	0,1477	0,6465
DP(s)	0,0092	0,0278
DP _{média}	0,0029	0,0088
Intervalo	0,0066	0,0199
Variação (%)	4,4454	3,0728

Assim, para amostra considerada, tem-se que o valor para a fração mássica do tolueno é de $0,1477 \pm 4,4454\%$ e para o fenol é de $0,6465 \pm 3,0728\%$ com 95% de confiança. Portanto, para a amostra em questão, o menor e o maior valor para o tolueno são de 0,1412 e 0,1543; e, para o fenol, estes valores são de 0,6267 e 0,6664; respectivamente. Para uma análise visual deste teste foram colocados no diagrama ternário os seguintes pontos:

Tabela 4.11 – Pontos para a visualização do teste de repetitividade

Ponto	Valor Tolueno	Valor Fenol	Tolueno	Fenol	Água
1	maior	Maior	0,1543	0,6664	0,1793
2	menor	Menor	0,1412	0,6267	0,2322
3	maior	Menor	0,1543	0,6267	0,2190
4	menor	Maior	0,1412	0,6664	0,1924

Estes pontos são mostrados no diagrama ternário na Figura 4.13.

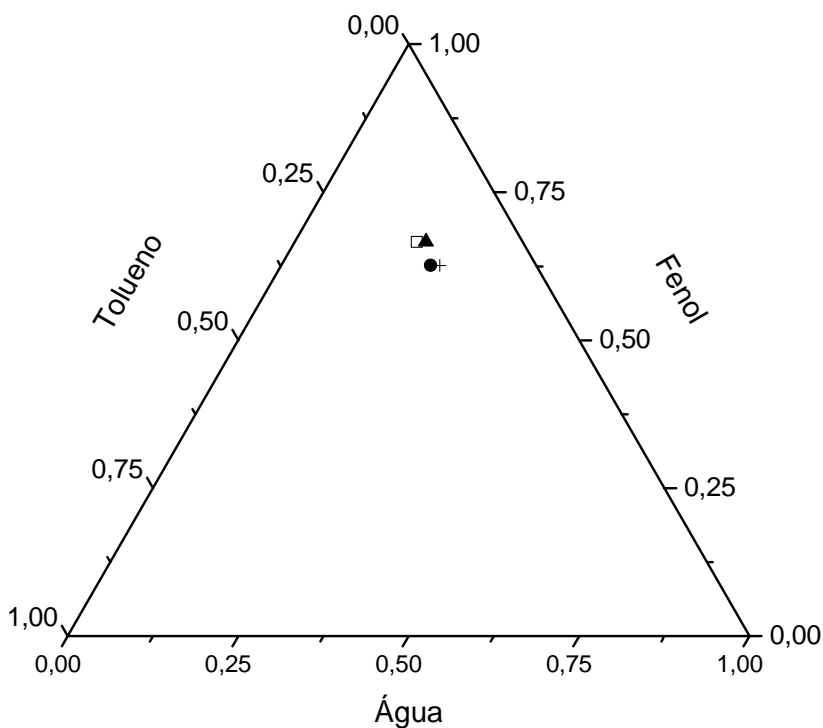


Figura 4.13 – Visualização do teste de repetitividade: ponto 1(□), ponto 2(+), ponto 3(●) e ponto 4(▲)

Pelo diagrama é possível observar que as distâncias entre os pontos são bastante significativas, principalmente entre os pontos 1-2, 1-3, 2-4 e 3-4. Portanto, pode-se dizer que o fator repetitividade de injeção das amostras é bem significativo em se tratando de falhas na determinação dos pontos experimentais. São razões desta falha tanto a falta de controle na temperatura da amostra no instante da injeção quanto à natureza (componentes) da amostra.

No decorrer da busca pelos fatores de falhas houve a necessidade de se analisar qual seria a diferença entre as temperaturas no interior da célula, junto à solução, e a temperatura do banho, que foi a temperatura utilizada durante o experimento. Portanto, foram realizados alguns experimentos para testar esta diferença. A Tabela 4.12 apresenta os valores da temperatura marcada pelo banho (T_{banho}), da temperatura no interior da célula depois de cessada a agitação ($T_{\text{célula}}(1)$), que é o momento do início da separação das fases, da temperatura no interior da célula após o período de repouso ($T_{\text{célula}}(2)$), que é o momento de retirada das amostras, da variação entre T_{banho} e $T_{\text{célula}}(1)$, Variação(1) e da variação entre T_{banho} e $T_{\text{célula}}(2)$, Variação(2).

Tabela 4.12 – Valores de temperaturas obtidas no teste

T_{banho} (°C)	$T_{\text{célula}}(1)$ (°C)	$T_{\text{célula}}(2)$ (°C)	Variação(1) (°C)	Variação(2) (°C)
20,30	20,56	20,70	0,26	0,40
20,30	20,42	20,70	0,12	0,40
20,30	20,46	20,94	0,16	0,64
35,59	35,22	35,44	0,37	0,15

Pode-se observar que existe certa diferença entre a temperatura no interior da célula e a temperatura do banho. Entretanto, esta variação está embutida tanto na determinação dos pontos das linhas de amarração quanto na determinação da curva binodal, sendo assim, não justifica a diferença entre ambos.

Sobre a metodologia utilizada na determinação da curva binodal os fatores de falhas que podem ser considerados são:

- Imprecisão da microbureta, que é um equipamento antigo;
- Transformação do volume em massa devido ao valor incerto da densidade, porém esta diferença é mínima;

- Analista, pois a mudança da homogeneidade para a heterogeneidade, ou ao contrário, é visual, dependendo de sua sensibilidade. Com certeza, este é um dos fatores de maior contribuição de falhas na determinação da curva binodal.

4.2.1 Coeficiente de partição (D) e fator de separação (S)

Os resultados dos cálculos do coeficiente de partição (D) e do fator de separação (S) são apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14.

Tabela 4.13 – Valores dos coeficientes de partição para o fenol (D₂) e fator de separação (S) para os sistemas água + fenol + tolueno

T=20,3°C			T=26,01°C			T=35,59°C		
amostra	D ₂	S	amostra	D ₂	S	amostra	D ₂	S
1	2,9460	60,2631	1	4,2977	51,6675	1	3,0111	18,7685
2	5,6289	141,4102	2	5,1725	65,7837	2	4,3594	29,0596
3	7,5854	80,4614	3	7,3190	129,6853	3	6,1766	42,6516
4	9,6867	45,3451	4	10,6090	100,0516	4	8,7828	66,3703
5	11,0791	40,0765	5	12,4912	102,3950	5	9,0547	63,8419
6	10,8064	28,5874	6	11,4220	82,7771	6	9,7020	75,8385
7	11,0701	33,7793	7	10,1650	46,6850	7	9,8425	60,4897
						8	10,0402	52,5317
						9	8,6849	30,8288

Tabela 4.14 – Valores dos coeficientes de partição para o fenol (D₂) e fator de separação (S) para os sistemas água + fenol + MIBC.

T=26,01°C		
amostra	D ₂	S
1	56,6241	5779,1921
2	66,3876	37411,3815
3	45,0837	671,7908
4	31,1000	492,7162
5	24,9336	354,8885
6	16,0957	166,3038
7	12,6457	60,0215

Os valores dos fatores de separação foram todos maiores que 1, isto significa dizer que a extração de fenol da água tanto pelo tolueno quanto pelo metil iso-butil cetona é

possível para as condições apresentadas. O poder de extração dos solventes em cada temperatura pode ser visualizado em um gráfico de $D_2 \times w_{21}$ que é mostrado na Figura 4.14.

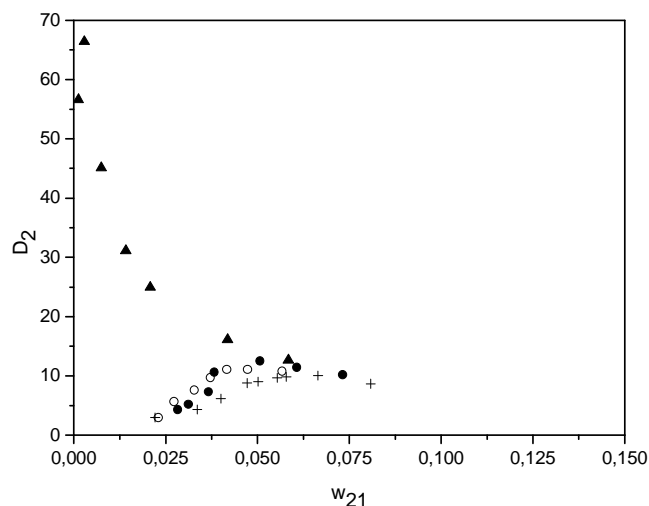


Figura 4.14 – Gráfico $D_2 \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●), água + fenol + tolueno a 35,59°C (+) e água + fenol + MIBC a 26,01°C (▲).

Pela Figura 4.14 observa-se que o solvente metil iso-butil cetona possui um poder de extração maior que o tolueno em baixas concentrações e decresce com o aumento da concentração de fenol na água. Estes pontos de maior valor de D_2 corresponde às amostras em que a concentração inicial de fenol não ultrapassa 50%, portanto para concentrações de fenol abaixo desse valor o componente metil iso-butil cetona é um ótimo solvente para essa extração. Porém, para os sistemas envolvendo o solvente tolueno, as diferenças do poder de extração não são significativas.

Para poder analisar o efeito da temperatura nos sistemas envolvendo tolueno será analisado o gráfico da Figura 4.15.

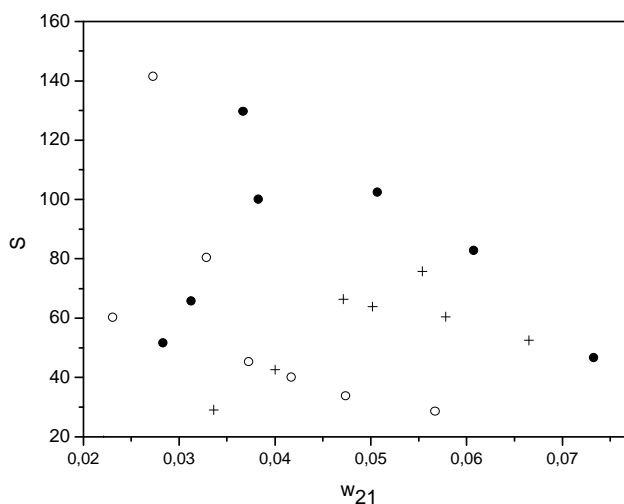


Figura 4.15 – Gráfico $S \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●) e água + fenol + tolueno a 35,59°C (+).

O gráfico de $S \times w_{21}$ dos sistemas mede a capacidade do tolueno extrair o fenol da fase aquosa para a fase orgânica. Pode-se observar que a seletividade para o tolueno tende a apresentar valores ótimos em cada curva de temperatura mostrando que para cada temperatura há uma região em que a extração de fenol pelo tolueno é mais eficiente. Observa-se que há um decréscimo da seletividade com o aumento da fração mássica de fenol na fase aquosa em todas as curvas, já que nestes pontos a quantidade de solvente diminui, diminuindo a capacidade de extração. A maior seletividade com uma menor fração mássica de fenol na fase aquosa é alcançada no experimento com temperatura de 20,3°C, porém, um ponto que aparece antes, com menor fração mássica, deixa dúvidas em relação à afirmação anterior. O experimento a 26,01°C demonstra uma melhor tendência de maior seletividade para o intervalo de fração mássica apresentado dentre todos os experimentos de diferentes temperaturas estudados.

O gráfico de $S \times w_{21}$ para o sistema envolvendo o metil iso-butil cetona também é apresentado pela Figura 4.16.

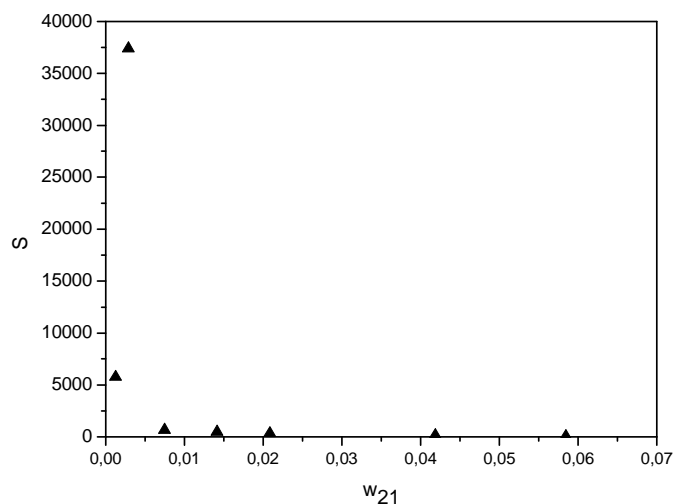


Figura 4.16 – Gráfico $S \times w_{21}$ do sistema água + fenol + MIBC a 26,01°C (▲).

Neste gráfico confirma-se que o solvente metil iso-butil cetona possui uma grande capacidade de extrair o fenol da fase aquosa para a fase orgânica deixando baixas concentrações de fenol na fase aquosa.

Para uma comparação dos resultados de S e D mostrados anteriormente realizou-se uma simulação no programa Aspen plus, utilizando dados da literatura do programa, para obter as fases de equilíbrio das mesmas alimentações utilizadas na parte experimental dos sistemas estudados. Com esses dados foram calculados os valores de S e D . Estes valores são apresentados nas figuras a seguir, juntamente com os resultados anteriores, porém em outra escala.

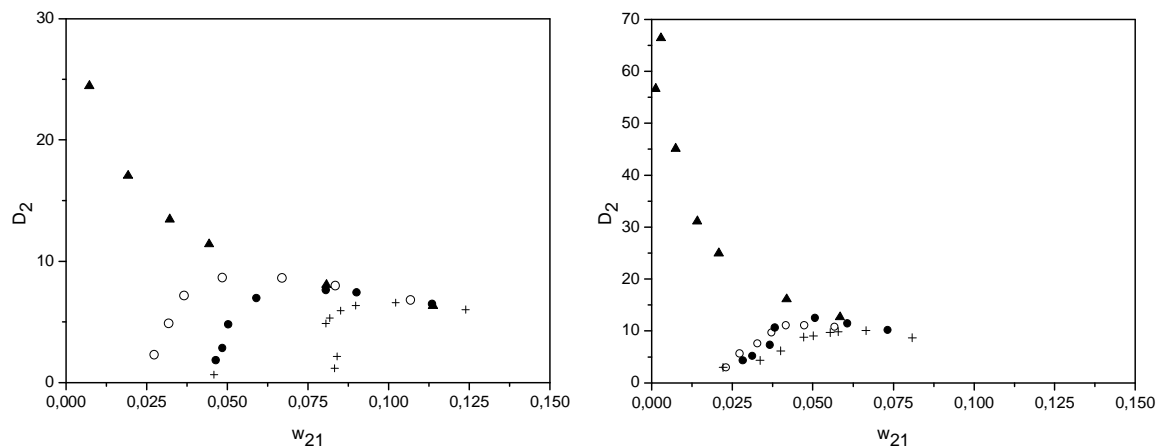


Figura 4.17 – Gráficos $D_2 \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●), água + fenol + tolueno a 35,59°C (+) e água + fenol + MIBC a 26,01°C (▲). Esquerda: gráfico obtido através da simulação; direita: gráfico dos dados experimentais.

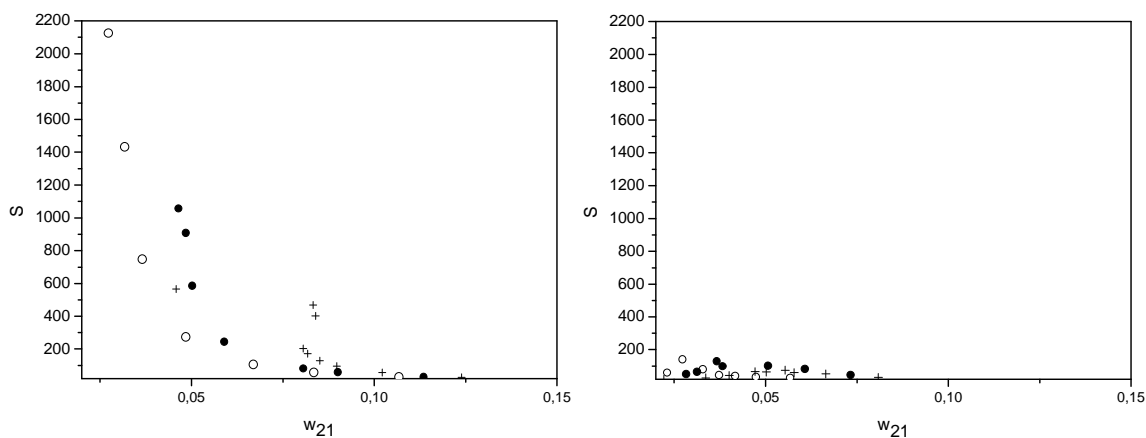


Figura 4.18 – Gráfico $S \times w_{21}$ dos sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C (○), água + fenol + tolueno a 26,01°C (●) e água + fenol + tolueno a 35,59°C (+). Esquerda: gráfico obtido através da simulação; direita: gráfico dos dados experimentais.

Através dos gráficos mostrados observa-se que o comportamento do sistema envolvendo o metil iso-butil cetona é o que mais concorda com a simulação. Já para os sistemas envolvendo tolueno a simulação mostra valores bem melhores do que os valores obtidos experimentalmente. Este comportamento pode ser explicado,

comparando-se as simulações dos diagramas ternários com os mesmos diagramas obtidos experimentalmente. Nesta comparação observa-se que os diagramas experimentais representam valores bem diferentes dos valores representados pelos diagramas simulados. Esta diferença é demonstrada nos gráficos anteriores.

4.2.2 Consistência Termodinâmica

De acordo com Ince (2005) e Çehreli (2002) a consistência termodinâmica dos dados das linhas de amarração pode ser verificada através das correlações de Othmer-Tobias e Hand, respectivamente. A linearidade destas correlações indica o grau de consistência dos dados. Estas correlações são mostradas a seguir.

Correlação de Othmer-Tobias:

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \quad (4.1)$$

Correlação de Hand:

$$\ln\left(\frac{w_{23}}{w_{33}}\right) = a + b \ln\left(\frac{w_{21}}{w_{11}}\right) \quad (4.2)$$

Onde w_{33} representa a fração mássica do solvente (3) na fase orgânica; w_{23} a fração mássica do fenol (2) na fase orgânica; w_{11} a fração mássica da água (1) na fase aquosa; w_{21} a fração mássica do fenol (2) na fase aquosa; a a constante e b a inclinação das equações 4.1 e 4.2.

Assim, para os dados obtidos foram aplicadas estas correlações e os valores de a , b e o coeficiente de correlação, R^2 são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Valores de a , b e R^2 das correlações de Othmer-Tobias e Hand para os sistemas água + fenol + solvente.

Correlação		Othmer-Tobias			Hand		
Solvente	T (°C)	a	b	R^2	a	b	R^2
Tolueno	20,30	19,156	5,7585	0,9721	18,466	5,6745	0,9759
	26,01	13,346	4,2073	0,9778	13,804	4,4421	0,9841
	35,59	10,026	3,1965	0,8669	11,654	3,8683	0,9534
MIBC	26,01	12,558	3,6818	0,6832	4,9404	1,1339	0,9491

Observa-se que em todos os casos a correlação de Hand obteve melhores valores do coeficiente de correlação quando comparados com a correlação de Othmer-Tobias, o que é mais expressivo no sistema envolvendo o solvente metil iso-butil cetona. Este fato pode ser explicado devido ao tipo de sistema formado. De acordo com a classificação de Treybal (1951) verifica-se, através dos dados experimentais, que todos os sistemas apresentados neste trabalho são do tipo 2 e segundo Dóz et al. (2003) a correlação de Othmer-Tobias representa melhor sistemas do tipo 1.

Em relação à consistência termodinâmica, pela análise do coeficiente de correlação, pode-se observar que os dados experimentais do sistema envolvendo o solvente tolueno a 26,01°C apresentaram maior grau de consistência. Observando-se os outros experimentos este grau decai um pouco, mas analisando pela correlação de Hand, estes valores podem ser aceitáveis confirmando certo grau de consistência termodinâmica pelos dados experimentais.

4.2.3 Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários água + fenol + tolueno nas temperaturas de 20,3°C, 26,01°C e 35,59°C; e água + fenol + MIBC na temperatura de 26,01°C foram utilizados para calcular os parâmetros de interação binária entre os componentes através dos modelos NRTL e UNIQUAC. O programa TML-

LLE 2.0 em linguagem fortran, desenvolvido por Stragevitch (Maduro, 2003), foi empregado para o cálculo destes parâmetros.

Para a estimativa dos parâmetros do modelo NRTL, primeiramente fixou-se os valores do parâmetro α_{ij} entre 0,2 e 0,47; sempre usando 0,2 para os pares parcialmente miscíveis, e 0,3 a 0,47 para os pares completamente miscíveis entre si. Com estes valores fixos, estimaram-se os valores a_{ij} e a_{ji} . Estimado estes parâmetros, fixou-os e estimou-se α_{ij} e assim sucessivamente até a convergência dos parâmetros.

Para a estimativa dos parâmetros do modelo UNIQUAC são necessários: o volume de van der Waals da molécula i (r_i), a área superficial de van der Waals da molécula i (q_i) e a área superficial modificada de van der Waals para o componente i (q_i'). Estes valores foram obtidos de Fredenslund et al. (1975) e podem ser visualizados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Valores de r , q e q' para os componentes: água, fenol, tolueno e MIBC.

Componentes	R	q	q'
Água	0,9200	1,400	1,400
Fenol	3,5517	2,680	2,680
Tolueno	3,9228	2,968	2,968
MIBC	4,5959	3,952	3,952

As frações molares referentes a cada modelo para cada ponto experimental foram obtidas e esses resultados são comparados com os dados experimentais através do desvio RMSD. Os valores experimentais e calculados das frações molares para os modelos NRTL e UNIQUAC do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários estudados encontram-se nas Tabelas 4.17 a 4.24.

Tabela 4.17 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 20,3°C na fase orgânica.

Fase orgânica								
água			fenol			tolueno		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,2043	0,1633	0,1532	0,0557	0,0631	0,0631	0,7400	0,7736	0,7838
0,1713	0,2214	0,2325	0,1301	0,1269	0,1238	0,6986	0,6517	0,6436
0,3403	0,3287	0,3493	0,1781	0,1870	0,1792	0,4816	0,4843	0,4715
0,5720	0,5591	0,5330	0,1921	0,2037	0,2127	0,2359	0,2373	0,2543
0,6512	0,6723	0,6594	0,2174	0,2074	0,2142	0,1314	0,1203	0,1264
0,7430	0,7391	0,7398	0,2445	0,2479	0,2475	0,0125	0,0130	0,0127
0,7023	0,6967	0,7130	0,2258	0,2314	0,2186	0,0719	0,0719	0,0684

Tabela 4.18 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 20,3°C na fase aquosa.

Fase aquosa								
água			fenol			tolueno		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,9955	0,9905	0,9973	0,0045	0,0005	0,0007	0,0000	0,0090	0,0020
0,9947	0,9904	0,9966	0,0053	0,0011	0,0015	0,0000	0,0085	0,0020
0,9935	0,9906	0,9958	0,0065	0,0016	0,0023	0,0000	0,0078	0,0019
0,9927	0,9918	0,9948	0,0074	0,0022	0,0035	0,0000	0,0060	0,0017
0,9917	0,9941	0,9934	0,0083	0,0034	0,0053	0,0000	0,0025	0,0013
0,9906	0,9935	0,9912	0,0094	0,0058	0,0081	0,0000	0,0007	0,0008
0,9886	0,9823	0,9844	0,0114	0,0177	0,0155	0,0000	0,0000	0,0001

Tabela 4.19 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 26,01°C na fase orgânica.

Fase orgânica								
água			fenol			tolueno		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,3108	0,3125	0,2761	0,0896	0,0918	0,0990	0,5997	0,5957	0,6249
0,2973	0,2869	0,2834	0,1208	0,1255	0,1282	0,5819	0,5876	0,5884
0,2282	0,2651	0,3027	0,2157	0,2080	0,1992	0,5561	0,5269	0,4981
0,3693	0,3052	0,3361	0,2814	0,3105	0,2992	0,3494	0,3843	0,3647
0,4047	0,4259	0,4111	0,4236	0,4084	0,4191	0,1716	0,1657	0,1699
0,4364	0,4692	0,4475	0,4473	0,4212	0,4377	0,1164	0,1096	0,1149
0,5687	0,5456	0,5519	0,4018	0,4231	0,4158	0,0296	0,0313	0,0324

Tabela 4.20 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 26,01°C na fase aquosa.

Fase aquosa								
água			fenol			tolueno		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,9945	0,9971	0,9983	0,0056	0,0027	0,0003	0,0000	0,0002	0,0014
0,9939	0,9971	0,9982	0,0061	0,0027	0,0005	0,0000	0,0002	0,0013
0,9928	0,9962	0,9979	0,0072	0,0037	0,0010	0,0000	0,0002	0,0011
0,9924	0,9936	0,9966	0,0076	0,0062	0,0027	0,0000	0,0002	0,0007
0,9899	0,9885	0,9889	0,0101	0,0114	0,0109	0,0000	0,0001	0,0002
0,9878	0,9867	0,9833	0,0122	0,0132	0,0166	0,0000	0,0001	0,0001
0,9851	0,9832	0,9660	0,0149	0,0168	0,0340	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 4.21 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 35,59°C na fase orgânica.

Fase orgânica								
água			fenol			tolueno		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,4878	0,4835	0,4883	0,0397	0,0295	0,0449	0,4725	0,4869	0,4668
0,4651	0,4729	0,4526	0,0900	0,0862	0,0994	0,4449	0,4409	0,4481
0,4535	0,4362	0,4351	0,1545	0,1589	0,1668	0,3920	0,4050	0,3981
0,4268	0,4279	0,4384	0,2686	0,2674	0,2679	0,3047	0,3047	0,2937
0,4458	0,4377	0,4444	0,2881	0,2915	0,2932	0,2661	0,2708	0,2624
0,4157	0,4621	0,4592	0,3541	0,3256	0,3308	0,2302	0,2123	0,2100
0,4841	0,4831	0,4739	0,3443	0,3439	0,3534	0,1716	0,1730	0,1728
0,5302	0,5431	0,5261	0,3802	0,3689	0,3834	0,0896	0,0879	0,0904
0,6456	0,6124	0,6327	0,3353	0,3663	0,3463	0,0191	0,0214	0,0210

Tabela 4.22 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + tolueno a 35,59°C na fase aquosa.

Fase aquosa								
água			fenol			tolueno		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,9956	0,9836	0,9852	0,0043	0,0150	0,0000	0,0001	0,0014	0,0148
0,9933	0,9888	0,9907	0,0066	0,0100	0,0000	0,0001	0,0012	0,0092
0,9919	0,9900	0,9952	0,0079	0,0088	0,0002	0,0001	0,0012	0,0046
0,9905	0,9875	0,9978	0,0094	0,0114	0,0010	0,0001	0,0012	0,0012
0,9899	0,9864	0,9976	0,0100	0,0125	0,0016	0,0001	0,0011	0,0008
0,9887	0,9844	0,9965	0,0111	0,0146	0,0031	0,0002	0,0010	0,0004
0,9882	0,9829	0,9949	0,0116	0,0162	0,0049	0,0002	0,0010	0,0002
0,9864	0,9789	0,9868	0,0135	0,0204	0,0132	0,0001	0,0007	0,0001
0,9834	0,9740	0,9668	0,0166	0,0257	0,0332	0,0001	0,0003	0,0000

Tabela 4.23 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + MIBC a 26,01°C na fase orgânica.

Fase orgânica								
água			fenol			MIBC		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,0506	0,0031	0,0472	0,0727	0,0760	0,0728	0,8767	0,9210	0,8800
0,0094	0,0663	0,0966	0,2017	0,1895	0,1836	0,7889	0,7442	0,7199
0,2760	0,2115	0,1765	0,2722	0,2957	0,3094	0,4519	0,4929	0,5142
0,2611	0,2649	0,2333	0,3582	0,3559	0,3720	0,3807	0,3792	0,3947
0,2822	0,2972	0,2831	0,4116	0,4027	0,4119	0,3062	0,3002	0,3050
0,3503	0,3608	0,3978	0,4900	0,4810	0,4552	0,1598	0,1582	0,1471
0,5643	0,5604	0,5563	0,4035	0,4061	0,4106	0,0322	0,0335	0,0331

Tabela 4.24 – Frações molares experimentais e calculadas dos componentes do sistema fenol + água + MIBC a 26,01°C na fase aquosa.

Fase aquosa								
água			fenol			MIBC		
x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$	x^{exp}	x^{NRTL}	$x^{uniquac}$
0,9952	0,9998	1,0000	0,0003	0,0002	0,0000	0,0046	0,0000	0,0000
0,9951	0,9996	1,0000	0,0006	0,0004	0,0000	0,0043	0,0000	0,0000
0,9957	0,9991	0,9999	0,0015	0,0009	0,0001	0,0029	0,0000	0,0000
0,9950	0,9983	0,9999	0,0028	0,0017	0,0001	0,0022	0,0000	0,0000
0,9945	0,9970	0,9998	0,0041	0,0030	0,0002	0,0014	0,0000	0,0000
0,9907	0,9902	0,9992	0,0083	0,0098	0,0009	0,0010	0,0000	0,0000
0,9879	0,9798	0,9884	0,0118	0,0202	0,0116	0,0004	0,0000	0,0000

Os parâmetros de interação binária obtidos para os pares moleculares dos modelos NRTL e UNIQUAC são mostrados nas Tabelas 4.25 e 4.26 juntamente com os desvios RMSD entre as composições experimentais e calculadas.

Tabela 4.25 – Parâmetros de interação binária do modelo de NRTL e valor dos desvios RMSD entre os dados experimentais e calculados para os sistemas estudados.

Solvente	Temperatura (°C)	i-j	a_{ij}	a_{ji}	α_{ij}	RMSD (%)
Tolueno	20,3	1-2	366,44	-864,39	0,40	1,4966
		1-3	1235,1	182,49	0,20	
		2-3	716,32	-477,69	0,40	
Tolueno	26,01	1-2	1644,3	-417,79	0,20	1,7059
		1-3	2680,4	-121,11	0,20	
		2-3	-212,81	3000,0	0,46	
Tolueno	35,59	1-2	1648,9	-467,29	0,20	1,1674
		1-3	2464,8	-361,84	0,20	
		2-3	-70,790	3000,0	0,47	
MIBC	26,01	1-2	-1751,6	-528,5	0,20	2,0038
		1-3	3000,0	2555,1	0,20	
		2-3	3000,0	-838,58	0,46	

Tabela 4.26 – Parâmetros de interação binária do modelo de UNIQUAC e valor dos desvios RMSD entre os dados experimentais e calculados para os sistemas estudados.

Solvente	Temperatura (°C)	i-j	b_{ij}	b_{ji}	RMSD (%)
Tolueno	20,3	1-2	573,26	-269,19	1,8469
		1-3	152,68	287,47	
		2-3	905,97	-292,47	
Tolueno	26,01	1-2	297,51	-173,13	1,8768
		1-3	350,06	6,6391	
		2-3	12,456	-337,27	
Tolueno	35,59	1-2	432,58	-240,48	1,0616
		1-3	245,55	-114,04	
		2-3	-374,55	-371,75	
MIBC	26,01	1-2	67,947	-25,044	2,807
		1-3	-631,68	537,03	
		2-3	1238,9	-882,88	

O programa fornece a curva binodal calculada através do modelo utilizado (NRTL ou UNIQUAC). Estes valores são dados em frações molares, assim eles foram transformados para frações mássicas através da equação 4.3 e colocados no diagrama ternário para uma comparação destes resultados com os dados experimentais obtidos neste trabalho. Estes diagramas são apresentados nas Figuras 4.19 a 4.22.

$$w_i = \frac{x_i M_i}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} \quad (4.3)$$

Onde:

w_i = Fração mássica do componente i

x_i = Fração molar do componente i

M_i = Massa molecular do componente i, ver Tabela 4.27

E os subscritos:

1 = água

2 = fenol

3 = solvente

Tabela 4.27 – Massas moleculares dos componentes envolvidos no estudo.

Componente	Massa molecular M (gmol ⁻¹)*
Água	18,015
Fenol	94,113
Tolueno	92,141
Metil iso-butil cetona	100,160

*Fonte: Perry et al. (1999)

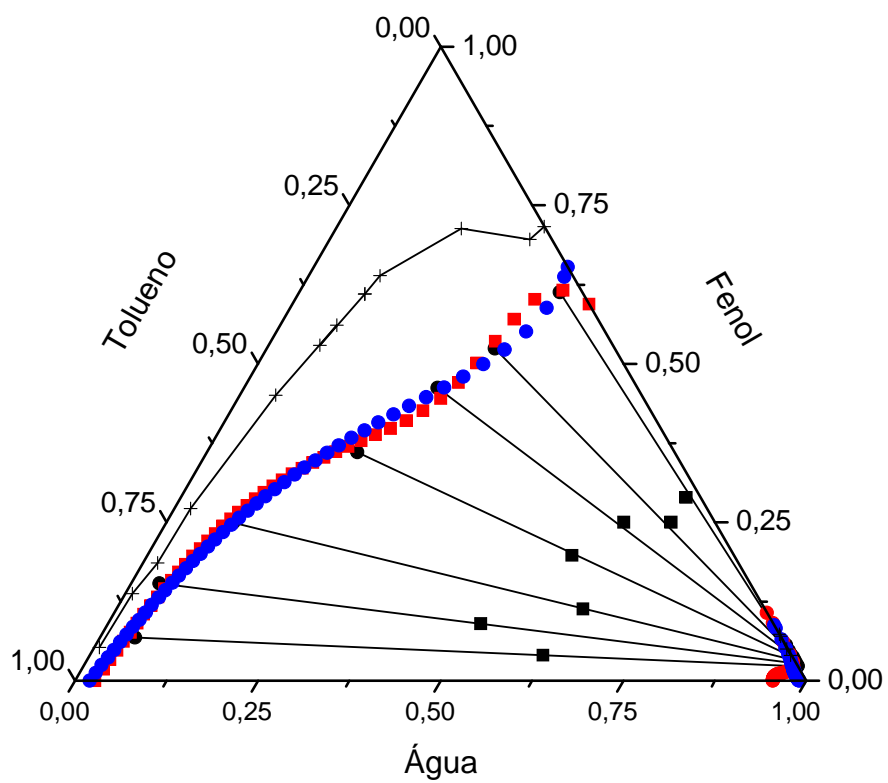


Figura 4.19 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + tolueno a 20,3°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC

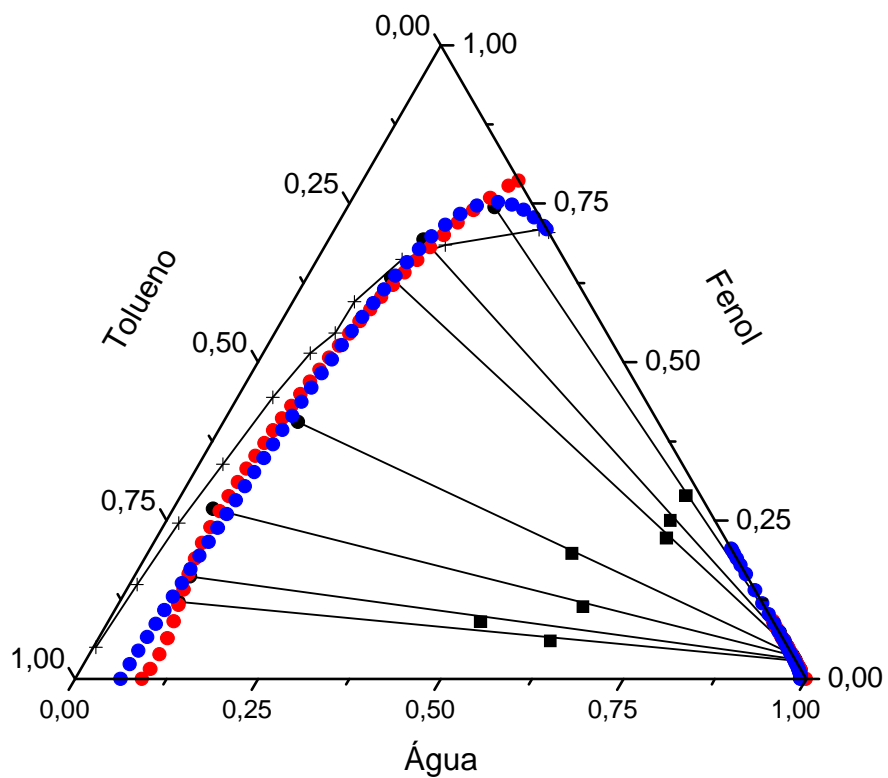


Figura 4.20 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + tolueno a 26,01°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC

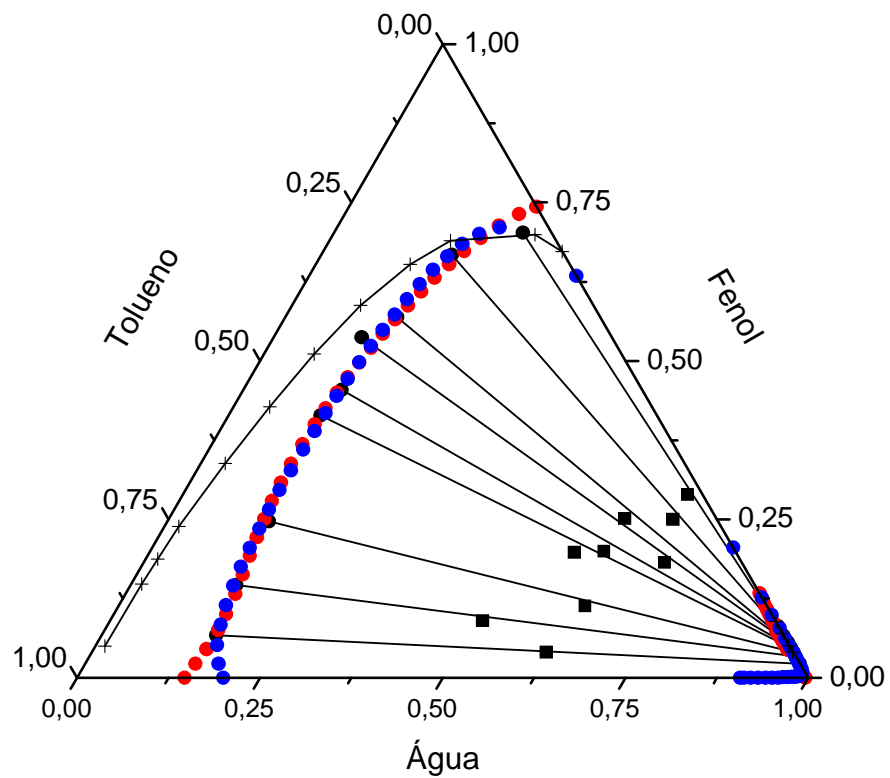


Figura 4.21 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + tolueno a 35,59°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC

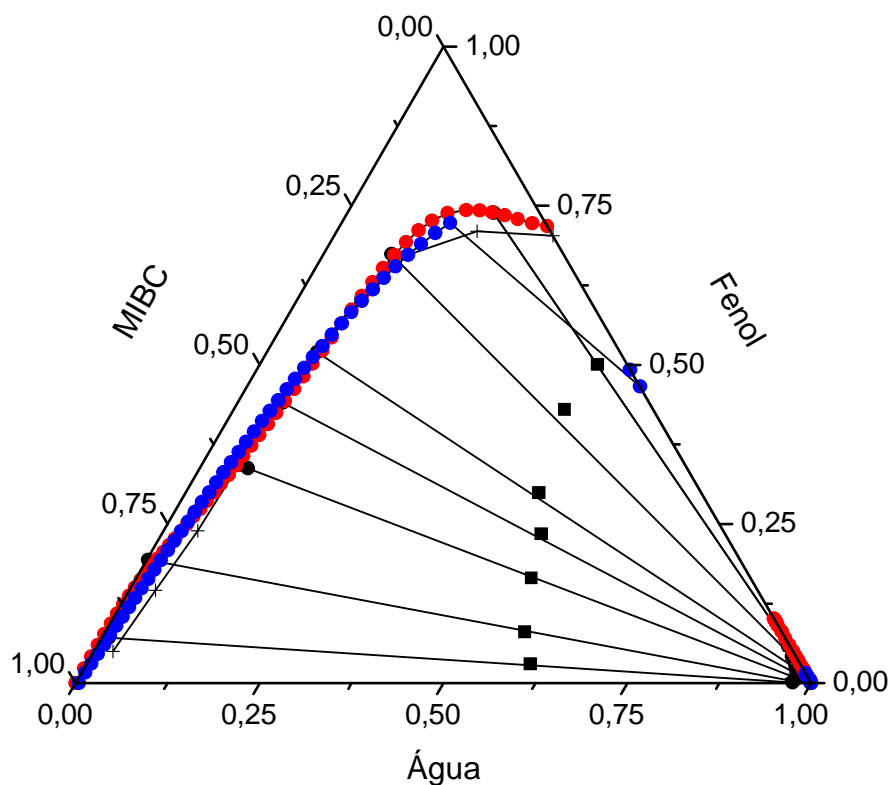


Figura 4.22 – Diagrama ternário do sistema água + fenol + MIBC a 26,01°C: (●) pontos da linha de amarração, (■) pontos de mistura, (+) curva binodal experimental, (●) curva binodal calculada por NRTL (●) curva binodal calculada por UNIQUAC

Os diagramas anteriores mostram que o programa utilizado na correlação dos dados experimentais é satisfatório, o que pode ser verificado através da análise dos desvios RMSD. Em todos os experimentos, tanto o modelo de NRTL como o UNIQUAC representaram bem os dados experimentais.

Capítulo 5 - Conclusões

Estudou-se o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas água + fenol + tolueno nas temperaturas de 20,3; 26,01 e 35,59°C e água + fenol + metil iso-butil cetona na temperatura de 26,01°C. Neste estudo determinaram-se experimentalmente as curvas binodais e as concentrações das fases de equilíbrio dos sistemas concluindo-se que todos eles são do tipo 2. Foi desenvolvida uma metodologia de análise juntamente com o Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) para a determinação das concentrações dos componentes estudados nas fases orgânicas e aquosas.

Através dos dados de equilíbrio estimaram-se os parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC destes sistemas. Estes parâmetros foram usados para correlacionar os dados experimentais. As composições experimentais e calculadas das duas fases do sistema em equilíbrio foram comparadas, sendo os resultados expressos pelo desvio médio quadrático, RMSD. Todos estes resultados foram satisfatórios, indicando a eficácia do programa utilizado.

Foram realizados testes de consistência termodinâmica dos dados experimentais e verificado o poder de extração de cada solvente em cada condição mostrando que o metil iso-butil cetona tem maior poder de extração do que o tolueno e obtendo baixos valores de fenol na fase aquosa.

Estes resultados também foram comparados com dados simulados no *software* Aspen Plus utilizando dados da literatura do programa, mostrando que os dados experimentais referentes ao solvente tolueno não se comportam como as simulações realizadas.

Quando comparados os dados experimentais da curva binodal com os obtidos nas linhas de amarração observou-se que os sistemas água + fenol + tolueno a 20,3°C e a

35,59°C apresentaram certa discordância entre os dois. Entretanto, todas as curvas binodais concordaram com as predições do modelo NRTL feitas através do programa Aspen Plus.

Esta discrepância pode ser explicada por alguns problemas encontrados na análise cromatográfica como a incerteza da temperatura em que se encontravam as amostras no momento da análise, a saturação da coluna e principalmente a incerteza na injeção das amostras pelo cromatógrafo. Este último fator foi investigado e concluído ser significativa sua intensidade nos desvios de análise dos dados da linha de amarração. Esta incerteza pode ser causada tanto pelo equipamento como pelo comportamento químico das amostras analisadas. Outro fator de possível desvio de valor, também comentado foi a maneira de conservação das amostras até o momento da análise.

Em relação à saturação da coluna, concluiu-se que deve ser feito uma “limpeza” da mesma entre as análises. Porém, o ideal seria testar outro tipo de coluna mais específico para este tipo de amostras ou, melhor ainda, utilizar outros equipamentos para análise como um detector de massa ou um Karl Fisher para a quantificação da água.

A razão da discrepância também foi discutida a respeito da metodologia da determinação da curva binodal em se tratando da imprecisão da microbureta, valor da densidade e fatores devido ao analista. Este último fator, com certeza, é um dos mais expressivos de todo o experimento em se tratando da visualização do ponto de transição entre a homogeneidade e heterogeneidade que é muito relativo ao tempo de agitação.

Para a minimização dos erros experimentais determinaram-se todas as variações das possíveis fontes de erros, porém os erros que influenciaram com maior intensidade os resultados são erros metodológicos discutidos no trabalho. Portanto, concluiu-se que a metodologia utilizada no primeiro experimento foi bastante aprimorada.

Capítulo 6 - Sugestões para trabalhos futuros

Para completar os dados aqui apresentados, sugere-se a realização dos experimentos envolvendo o solvente metil iso-butil cetona nas temperaturas de 20,03°C e 35,59°C e obtenção dos parâmetros dos modelos termo dinâmicos aqui utilizados.

A metodologia aqui apresentada pode ser melhorada utilizando-se outros tipos de análises (como CG/MS e Karl Fisher) para a quantificação dos componentes destes tipos de amostras.

Com os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC obtidos através dos dados experimentais será possível a realização da simulação computacional do processo de extração líquido-líquido do fenol da água pelo solvente relacionado. A simulação pode ser feita para analisar o desempenho dos solventes no processo visando à restrição ambiental estabelecida. A dinâmica do processo também deve ser considerada de forma a garantir a operação do sistema dentro das limitações impostas pela legislação ambiental. Esta etapa pode ser realizada com a utilização do *software* de simulação Aspen Dynamics.

Existem combinações de resinas que usam fenol e formol, sendo estes encontrados na água residual de seu processo. Assim, o comportamento de misturas contendo fenol + formol + água + solvente também pode ser estudado, pois o tratamento biológico das águas naturais contendo estes compostos é bastante complexo. O estudo do equilíbrio líquido-líquido destes sistemas pode viabilizar processos físico-químicos para a separação do fenol e seu posterior reuso.

Referências Bibliográficas

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, **AIChE Journal**, v. 21, 116–128, 1975.

ARCE, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria for butyl *tert*-butyl ether + (methanol or ethanol) + water at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, p. 185-192, 2004.

CETESB. **Variáveis de qualidade das águas** <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#fenois>>. Acesso em 05 de maio de 2006.

ÇEHRELI, S.; ÖZMEN, D.; DRAMUR, U. Liquid-liquid equilibria of water + 1-propanol + solvent at T = 298,2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 239, p. 156-160, 2006.

ÇEHRELI, S. Liquid-liquid equilibria of the acetic acid – water – mixed solvent (cyclohexyl acetate – cyclohexanol) system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19 n.1, 2002.

DOZ, M.B.G.; BONATTI, C.M.; SÓLIMO, H.N. Liquid–liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K Systems containing 2,2,4-trimethylpentane, toluene, methanol, and water, or 2,2,4-trimethylpentane, toluene, ethanol, and water. **Fluid Phase Equilibria**, v.205, p.53–67, 2003.

EKSPERIANDOVA, L.P.; FOKINA, I.I.; BLANK, A.B.; IVKOVA, T.I.; SOUKHOMLINOV, B.P.; Determination of small quantities of phenol in water. **Analytica chimica acta**, v. 396, p. 317-320, 1999.

EPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicological review of phenol** <<http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0088-tr.pdf>>. Acesso em 20 de março de 2006.

FAENQUIL. **Mini-folhetos de Informações de segurança (mini-fis)** < http://www.fauenquil.br/gsmc-cipa/3normalizacao/mini_fis/mini_pdf/fenol076.pdf >. Acesso em 05 de maio de 2006.

FREDENSLUND, A; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. **Alche Journal**, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

GOLDBARG, M.C.; LUNA, H.P.L. **Otimização Combinatória e Programação Linear**, Rio de Janeiro: Campus, 2000.

GONZALEZ, J.R.A.; MACEDO, E. A.; SOARES, M.E.; MEDINA, A.G. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 26, p. 289-302, 1986.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J.R.; COCA, J. Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 213, p. 181-193, 2003.

HARVEY, D. **Modern Analytical Chemistry**, New York: McGraw-Hill, 2000.

HENLEY, E.J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. John Wiley & Sons, 1981.

INCE, E. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl succinate. **Fluid Phase Equilibria**, v.238, p. 33-38, 2005.

INCE, E. Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl adipate. **Fluid Phase Equilibria**, v.230, p. 58-63, 2005.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Vocabulário Internacional de Metrologia**. Rio de Janeiro, 1995.

LETCHER, T.M.; REDHI, G.G. Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile + a carboxylic acid + water) at 298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v.193 p. 123-133, 2002.

MADURO, R. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante**. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 2005.

MEDIR, M.; ARRIOLA, A.; MACKAY, D.; GIRALT, F. Phenol recovery from water effluents with mixed solvents, **J. Chem. Eng. Data**, v. 30, p.157, 1985.

MENDENHALL, W. **Probabilidade e Estatística**. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1985.

NOVÁK, J.K.; REHÁK, K.; VONKA, P., MATOUS, J. Critical curves of liquid-liquid equilibria in ternary systems Description by a regular-solution model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 208, p.199–221, 2003.

OZMEN, D.; ÇEHRELI, S.; DRAMUR, U. (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dimethyl phthalate) at several temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 37, p. 837–842, 2005.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. McGraw-Hill, 1999.

PINTO, R.T.P.; LINTOMEN, L.; LUZ JR.,L.F.L.; WOLF-MACIEL, M.R. Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns. **Fluid Phase Equilibria**, v. 228-229, p. 447-457, 2005.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, 14, p. 135-144, 1968.

RYDBERG, J., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G.R.. **Principles and Practices of Solvent Extraction**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.

SENO, A., Liquid-liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v.243, p. 51-56, 2006.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

STRAGEVITCH, L.; dÁVILA, S.G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, 1997.

WINDHOLZ, M.; BUDAVARI, S.; BLUMETTI, R.F.; OHERBEIN, E.S. **The Merck index**. 10th edition. Merck & CO. Inc., 1983.

TOLEDO, G.L.; OVALLE, I.I. **Estatística Básica**. São Paulo: Atlas S.A., 1995.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. New York: McGraw-Hill, 1951.

TREYBAL, R. E. **Extraccion en Fase Liquida**. México: McGraw-Hill, 1968.

Apêndices

Apêndice 1 – Valores das frações molares obtidas, em cada repetição, para cada componente, na etapa da construção da curva binodal.

Tabela 1.1 – Repetições da fase orgânica da curva binodal do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 20,3°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1 ^a	0,0073	0,0525	0,9403	1 ^a	0,0105	0,1371	0,8525
2 ^a	0,0068	0,0526	0,9406	2 ^a	0,0084	0,1373	0,8543
3 ^a	0,0073	0,0526	0,9401	3 ^a	0,0105	0,1369	0,8526
média	0,0071	0,0526	0,9403	média	0,0098	0,1371	0,8531
desvio padrão	0,0003	0,0001	0,0003	desvio padrão	0,0012	0,0002	0,0010
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1 ^a	0,0272	0,1829	0,7899	1 ^a	0,0216	0,2719	0,7064
2 ^a	0,0131	0,1885	0,7984	2 ^a	0,0222	0,2720	0,7058
3 ^a	-	-	-	3 ^a	0,0217	0,2719	0,7064
média	0,0202	0,1857	0,7941	média	0,0218	0,2719	0,7062
desvio padrão	-	-	-	desvio padrão	0,0003	0,0001	0,0004
Ponto 5				Ponto 6			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1 ^a	0,0480	0,4511	0,5009	1 ^a	0,0787	0,5603	0,3611
2 ^a	0,0492	0,4504	0,5003	2 ^a	0,0770	0,5612	0,3618
3 ^a	0,0504	0,4498	0,4998	3 ^a	0,0780	0,5604	0,3616
média	0,0492	0,4505	0,5004	média	0,0779	0,5606	0,3615
desvio padrão	0,0012	0,0007	0,0005	desvio padrão	0,0009	0,0005	0,0004
Ponto 7				Ponto 8			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1 ^a	0,0713	0,5286	0,4000	1 ^a	0,0853	0,6144	0,3003
2 ^a	0,0703	0,5294	0,4004	2 ^a	0,0938	0,6086	0,2975
3 ^a	0,0680	0,5307	0,4012	3 ^a	0,0933	0,6093	0,2974
média	0,0699	0,5296	0,4006	média	0,0908	0,6108	0,2984
desvio padrão	0,0017	0,0011	0,0006	desvio padrão	0,0048	0,0031	0,0016
Ponto 9				Ponto 10			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1 ^a	0,0851	0,6130	0,3020	1 ^a	0,0943	0,6191	0,2867
2 ^a	0,0937	0,6072	0,2991	2 ^a	0,1011	0,6649	0,2340
3 ^a	0,0940	0,6102	0,2958	3 ^a	0,0971	0,6320	0,2709
média	0,0909	0,6101	0,2990	média	0,0975	0,6387	0,2638
desvio padrão	0,0051	0,0029	0,0031	desvio padrão	0,0034	0,0236	0,0270
Ponto 11				Ponto 12			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1 ^a	0,1678	0,7004	0,1318	1 ^a	0,2791	0,7103	0,0107
2 ^a	0,1728	0,7183	0,1089	2 ^a	0,2596	0,6618	0,0786

3ª	0,1741	0,7214	0,1046	3ª	0,2827	0,7165	0,0008
média	0,1715	0,7133	0,1151	média	0,2738	0,6962	0,0300
desvio padrão	0,0033	0,0113	0,0146	desvio padrão	0,0124	0,0299	0,0424
Ponto 13							
	água	fenol	tolueno				
1ª	0,2790	0,7210	0,0000				
2ª	0,2840	0,7160	0,0000				
3ª	0,2873	0,7127	0,0000				
média	0,2834	0,7166	0,0000				
desvio padrão	0,0041	0,0041	0,0000				

Tabela 1.2 – Repetições da fase aquosa da curva binodal do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 20,3°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9582	0,0401	0,0017	1ª	0,9480	0,0502	0,0017
2ª	0,9580	0,0403	0,0017	2ª	0,9484	0,0504	0,0017
3ª	0,9583	0,0403	0,0014	3ª	0,9484	0,0505	0,0011
média	0,9582	0,0402	0,0016	média	0,9483	0,0504	0,0015
desvio padrão	0,0002	0,0001	0,0002	desvio padrão	0,0002	0,0001	0,0003
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9298	0,0702	0,0000	1ª	0,9256	0,0744	0,0000
2ª	0,9289	0,0704	0,0000	2ª	0,9253	0,0747	0,0000
3ª	0,9298	0,0702	0,0000	3ª	0,9285	0,0715	0,0000
média	0,9295	0,0702	0,0000	média	0,9265	0,0735	0,0000
desvio padrão	0,0005	0,0001	0,0000	desvio padrão	0,0018	0,0018	0,0000

Tabela 1.3 – Repetições da fase orgânica da curva binodal do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 26,01°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0046	0,0498	0,9455	1ª	0,0105	0,1486	0,8409
2ª	0,0020	0,0502	0,9478	2ª	0,0105	0,1488	0,8407
3ª	0,0026	0,0501	0,9473	3ª	0,0104	0,1486	0,8410
média	0,0031	0,0500	0,9469	média	0,0105	0,1487	0,8409
desvio padrão	0,0014	0,0002	0,0012	desvio padrão	0,0001	0,0001	0,0001
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0183	0,2458	0,7360	1ª	0,0336	0,3386	0,6277
2ª	0,0183	0,2456	0,7361	2ª	0,0318	0,3390	0,6292
3ª	0,0193	0,2454	0,7353	3ª	0,0332	0,3382	0,6286
média	0,0186	0,2456	0,7358	média	0,0329	0,3386	0,6285
desvio padrão	0,0006	0,0002	0,0004	desvio padrão	0,0010	0,0004	0,0007
Ponto 5				Ponto 6			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0465	0,4290	0,5245	1ª	0,0754	0,4977	0,4270
2ª	0,0466	0,4294	0,5241	2ª	0,0858	0,5653	0,3489

3ª	0,0509	0,4748	0,4743	3ª	0,0875	0,5754	0,3371
média	0,0480	0,4444	0,5076	média	0,0829	0,5461	0,3710
desvio padrão	0,0025	0,0263	0,0288	desvio padrão	0,0065	0,0423	0,0488
Ponto 7				Ponto 8			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0652	0,5140	0,4209	1ª	0,0832	0,5962	0,3207
2ª	0,0652	0,5140	0,4208	2ª	0,0857	0,5942	0,3201
3ª	0,0636	0,5145	0,4219	3ª	0,0847	0,5945	0,3208
média	0,0646	0,5142	0,4212	média	0,0845	0,5950	0,3205
desvio padrão	0,0009	0,0003	0,0006	desvio padrão	0,0012	0,0010	0,0004
Ponto 9				Ponto 10			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1153	0,6628	0,2220	1ª	0,1632	0,6842	0,1526
2ª	0,1168	0,6616	0,2216	2ª	0,1652	0,6902	0,1446
3ª	0,1162	0,6614	0,2223	3ª	0,1624	0,6798	0,1578
média	0,1161	0,6619	0,2220	média	0,1636	0,6847	0,1516
desvio padrão	0,0008	0,0007	0,0004	desvio padrão	0,0014	0,0052	0,0067
Ponto 11				Ponto 12			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2793	0,7084	0,0123	1ª	0,2973	0,7027	0,0000
2ª	0,2799	0,7098	0,0103	2ª	0,2940	0,7060	0,0000
3ª	0,2805	0,7092	0,0103	3ª	-	-	-
média	0,2799	0,7091	0,0110	média	0,2956	0,7044	0,0000
desvio padrão	0,0006	0,0007	0,0012	desvio padrão	-	-	-

Tabela 1.4 – Repetições da fase aquosa da curva binodal do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 26,01°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9622	0,0350	0,0029	1ª	0,9569	0,0402	0,0029
2ª	0,9624	0,0347	0,0029	2ª	0,9570	0,0401	0,0029
3ª	0,9623	0,0348	0,0029	3ª	0,9569	0,0402	0,0029
média	0,9623	0,0348	0,0029	média	0,9569	0,0402	0,0029
desvio padrão	0,0001	0,0001	0,0000	desvio padrão	0,0000	0,0000	0,0000
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9473	0,0498	0,0029	1ª	0,9286	0,0699	0,0014
2ª	0,9486	0,0500	0,0014	2ª	0,9286	0,0700	0,0014
3ª	0,9485	0,0500	0,0015	3ª	-	-	-
média	0,9481	0,0500	0,0019	média	0,9286	0,0699	0,0014
desvio padrão	0,0007	0,0001	0,0008	desvio padrão	-	-	-
Ponto 5				Ponto 6			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9383	0,0603	0,0014	1ª	0,9208	0,0792	0,0000
2ª	0,9384	0,0601	0,0014	2ª	0,9206	0,0794	0,0000
3ª	-	-	-	3ª	-	-	-
média	0,9384	0,0602	0,0014	média	0,9207	0,0793	0,0000
desvio padrão	-	-	-	desvio padrão	-	-	-

Tabela 1.5 – Repetições da fase orgânica da curva binodal do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 35,59°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0131	0,0496	0,9373	1ª	0,0131	0,1481	0,8388
2ª	0,0137	0,0494	0,9368	2ª	0,0182	0,1472	0,8345
3ª	0,0118	0,0499	0,9383	3ª	0,0118	0,1484	0,8398
média	0,0129	0,0497	0,9375	média	0,0144	0,1479	0,8377
desvio padrão	0,0010	0,0002	0,0007	desvio padrão	0,0034	0,0006	0,0028
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0167	0,1870	0,7963	1ª	0,0204	0,2403	0,7393
2ª	0,0167	0,1875	0,7958	2ª	0,0192	0,2342	0,7465
3ª	-	-	-	3ª	0,0191	0,2410	0,7398
média	0,0167	0,1873	0,7960	média	0,0196	0,2385	0,7419
desvio padrão	-	-	-	desvio padrão	0,0007	0,0037	0,0040
Ponto 5				Ponto 6			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0326	0,3387	0,6286	1ª	0,0492	0,4280	0,5228
2ª	0,0335	0,3381	0,6284	2ª	0,0509	0,4269	0,5222
3ª	0,0335	0,3383	0,6282	3ª	0,0491	0,4280	0,5228
média	0,0332	0,3384	0,6284	média	0,0498	0,4276	0,5226
desvio padrão	0,0005	0,0003	0,0002	desvio padrão	0,0010	0,0007	0,0004
Ponto 7				Ponto 8			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0676	0,5118	0,4206	1ª	0,0921	0,5896	0,3183
2ª	0,0693	0,5106	0,4201	2ª	0,0944	0,5880	0,3176
3ª	0,0692	0,5103	0,4204	3ª	0,0943	0,5868	0,3189
média	0,0687	0,5109	0,4204	média	0,0936	0,5881	0,3183
desvio padrão	0,0010	0,0008	0,0003	desvio padrão	0,0013	0,0014	0,0007
Ponto 9				Ponto 10			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1289	0,6525	0,2186	1ª	0,1652	0,6878	0,1470
2ª	0,1310	0,6508	0,2182	2ª	0,1662	0,6909	0,1429
3ª	0,1281	0,6535	0,2184	3ª	0,1664	0,6914	0,1422
média	0,1293	0,6523	0,2184	média	0,1659	0,6900	0,1440
desvio padrão	0,0015	0,0013	0,0002	desvio padrão	0,0006	0,0020	0,0026
Ponto 11				Ponto 12			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2758	0,6976	0,0265	1ª	0,3231	0,6769	0,0000
2ª	0,2765	0,7001	0,0234	2ª	0,3316	0,6684	0,0000
3ª	0,2769	0,6997	0,0234	3ª	-	-	-
média	0,2764	0,6992	0,0244	média	0,3273	0,6727	0,0000
desvio padrão	0,0005	0,0013	0,0018	desvio padrão	-	-	-

Tabela 1.6 – Repetições da fase aquosa da curva binodal do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 35,59°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9582	0,0401	0,0017	1ª	0,9488	0,0501	0,0012
2ª	0,9584	0,0399	0,0017	2ª	0,9481	0,0502	0,0017
3ª	0,9581	0,0402	0,0017	3ª	0,9482	0,0501	0,0017
média	0,9582	0,0401	0,0017	média	0,9483	0,0501	0,0015
desvio padrão	0,0002	0,0002	0,0000	desvio padrão	0,0004	0,0001	0,0003
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,9288	0,0700	0,0012	1ª	0,9109	0,0891	0,0000
2ª	0,9286	0,0702	0,0011	2ª	0,9116	0,0884	0,0000
3ª	0,9288	0,0701	0,0011	3ª	-	-	-
média	0,9287	0,0701	0,0012	média	0,9113	0,0887	0,0000
desvio padrão	0,0001	0,0001	0,0000	desvio padrão	-	-	-

Tabela 1.7 – Repetições da fase orgânica da curva binodal do sistema água + fenol + MIBC na temperatura de 26,01°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,0253	0,0494	0,9252	1ª	0,0372	0,1446	0,8182
2ª	0,0266	0,0502	0,9232	2ª	0,0346	0,1462	0,8192
3ª	0,0257	0,0502	0,9241	3ª	0,0349	0,1463	0,8188
média	0,0259	0,0500	0,9242	média	0,0356	0,1457	0,8187
desvio padrão	0,0006	0,0005	0,0010	desvio padrão	0,0014	0,0009	0,0005
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,0466	0,2392	0,7141	1ª	0,0485	0,3335	0,6181
2ª	0,0466	0,2392	0,7142	2ª	0,0502	0,3331	0,6167
3ª	0,0452	0,2395	0,7153	3ª	0,0497	0,3328	0,6176
média	0,0461	0,2393	0,7145	média	0,0494	0,3331	0,6175
desvio padrão	0,0008	0,0002	0,0006	desvio padrão	0,0009	0,0003	0,0007
Ponto 5				Ponto 6			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,0551	0,4153	0,5296	1ª	0,0655	0,5182	0,4163
2ª	0,0568	0,4144	0,5288	2ª	0,0629	0,5198	0,4173
3ª	0,0545	0,4156	0,5298	3ª	0,0665	0,5177	0,4158
média	0,0557	0,4150	0,5293	média	0,0647	0,5187	0,4166
desvio padrão	0,0016	0,0009	0,0008	desvio padrão	0,0026	0,0015	0,0011
Ponto 7				Ponto 8			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,0820	0,5961	0,3219	1ª	0,0953	0,6343	0,2704
2ª	0,0820	0,5962	0,3218	2ª	0,0937	0,6358	0,2705
3ª	0,0786	0,5985	0,3229	3ª	0,0957	0,6322	0,2721
média	0,0809	0,5969	0,3222	média	0,0949	0,6341	0,2710
desvio padrão	0,0019	0,0014	0,0006	desvio padrão	0,0010	0,0018	0,0010
Ponto 9				Ponto 10			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC

1ª	0,1111	0,6683	0,2206	1ª	0,1747	0,6857	0,1395
2ª	0,1064	0,6715	0,2221	2ª	0,1840	0,7179	0,0981
3ª	0,1049	0,6696	0,2255	3ª	0,2131	0,7237	0,0632
média	0,1056	0,6706	0,2238	média	0,1986	0,7208	0,0806
desvio padrão	0,0011	0,0013	0,0024	desvio padrão	0,0206	0,0041	0,0247
Ponto 11				Ponto 12			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,2251	0,7097	0,0651	1ª	0,2973	0,7027	0,0000
2ª	0,2270	0,7097	0,0633	2ª	0,2940	0,7060	0,0000
3ª	0,2316	0,7144	0,0540	3ª	-	-	-
média	0,2279	0,7113	0,0608	média	0,2956	0,7044	0,0000
desvio padrão	0,0033	0,0027	0,0060	desvio padrão	-	-	-

Tabela 1.8 – Repetições da fase aquosa da curva binodal do sistema água + fenol + MIBC na temperatura de 26,01°C

Ponto 1				Ponto 2			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,9720	0,0148	0,0131	1ª	0,9579	0,0354	0,0066
2ª	0,9747	0,0148	0,0105	2ª	0,9591	0,0356	0,0053
3ª	0,9732	0,0150	0,0118	3ª	0,9579	0,0355	0,0066
média	0,9733	0,0149	0,0118	média	0,9583	0,0355	0,0062
desvio padrão	0,0013	0,0001	0,0013	desvio padrão	0,0007	0,0001	0,0008
Ponto 3				Ponto 4			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,9455	0,0505	0,0040	1ª	0,9223	0,0777	0,0000
2ª	0,9456	0,0505	0,0040	2ª	0,9223	0,0777	0,0000
3ª	0,9457	0,0504	0,0040	3ª	0,9223	0,0777	0,0000
média	0,9456	0,0505	0,0040	média	0,9223	0,0777	0,0000
desvio padrão	0,0001	0,0001	0,0000	desvio padrão	0,0000	0,0000	0,0000
Ponto 5				Ponto 6			
Repetição	água	fenol	MIBC	Repetição	água	fenol	MIBC
1ª	0,9727	0,0078	0,0195	1ª	0,9374	0,0606	0,0020
2ª	0,9740	0,0078	0,0182	2ª	0,9373	0,0607	0,0020
3ª	0,9755	0,0075	0,0170	3ª	0,9379	0,0602	0,0020
média	0,9741	0,0077	0,0182	média	0,9375	0,0605	0,0020
desvio padrão	0,0014	0,0002	0,0013	desvio padrão	0,0003	0,0003	0,0000
Ponto 7							
Repetição	água	fenol	MIBC				
1ª	0,9208	0,0792	0,0000				
2ª	0,9206	0,0794	0,0000				
3ª	-	-	-				
média	0,9207	0,0793	0,0000				
desvio padrão	-	-	-				

Apêndice 2 – Valores das frações mássicas dos pontos experimentais para cada componente, em cada repetição.

Tabela 2.1 – Repetições dos pontos experimentais do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 20,3°C

FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
Amostra 1							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0429	0,0683	0,8888	1ª	0,9764	0,0236	0,0000
2ª	0,0589	0,0670	0,8742	2ª	0,9769	0,0231	0,0000
3ª	0,0415	0,0685	0,8899	3ª	0,9775	0,0225	0,0000
média	0,0478	0,0679	0,8843	média	0,9769	0,0231	0,0000
desvio padrão	0,0096	0,0008	0,0088	desvio padrão	0,0005	0,0005	0,0000
Amostra 2							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0372	0,1486	0,8142	1ª	0,9726	0,0274	0,0000
2ª	0,0486	0,1640	0,7874	2ª	0,9724	0,0276	0,0000
3ª	0,0304	0,1482	0,8214	3ª	0,9731	0,0269	0,0000
média	0,0387	0,1536	0,8077	média	0,9727	0,0273	0,0000
desvio padrão	0,0092	0,0090	0,0179	desvio padrão	0,0004	0,0004	0,0000
Amostra 3							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1217	0,2589	0,6195	1ª	0,9677	0,0323	0,0000
2ª	0,0901	0,2511	0,6588	2ª	0,9684	0,0316	0,0000
3ª	0,0618	0,2376	0,7006	3ª	0,9654	0,0346	0,0000
média	0,0912	0,2492	0,6596	média	0,9672	0,0328	0,0000
desvio padrão	0,0300	0,0108	0,0406	desvio padrão	0,0016	0,0016	0,0000
Amostra 4							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2589	0,3566	0,3845	1ª	0,9628	0,0372	0,0000
2ª	0,1332	0,3867	0,4801	2ª	0,9635	0,0365	0,0000
3ª	0,2249	0,3388	0,4363	3ª	0,9620	0,0380	0,0000
média	0,2057	0,3607	0,4336	média	0,9628	0,0372	0,0000
desvio padrão	0,0650	0,0242	0,0479	desvio padrão	0,0007	0,0007	0,0000
Amostra 5							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2293	0,4803	0,2903	1ª	0,9562	0,0438	0,0000
2ª	0,2638	0,4717	0,2645	2ª	0,9594	0,0406	0,0000
3ª	0,3017	0,4335	0,2649	3ª	0,9593	0,0407	0,0000
média	0,2649	0,4619	0,2732	média	0,9583	0,0417	0,0000
desvio padrão	0,0362	0,0250	0,0148	desvio padrão	0,0018	0,0018	0,0000
Amostra 6							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2972	0,5397	0,1631	1ª	0,9540	0,0460	0,0000
2ª	0,3255	0,5179	0,1566	2ª	0,9523	0,0477	0,0000
3ª	0,3139	0,5151	0,1710	3ª	0,9515	0,0485	0,0000
média	0,3122	0,5242	0,1636	média	0,9526	0,0474	0,0000
desvio padrão	0,0143	0,0135	0,0072	desvio padrão	0,0013	0,0013	0,0000
Amostra 7							

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,3472	0,6055	0,0473	1ª	0,9456	0,0544	0,0000
2ª	0,3307	0,6249	0,0444	2ª	0,9473	0,0527	0,0000
3ª	0,3918	0,6082	0,0000	3ª	0,9370	0,0630	0,0000
média	0,3566	0,6129	0,0306	média	0,9433	0,0567	0,0000
desvio padrão	0,0316	0,0105	0,0265	desvio padrão	0,0056	0,0056	0,0000

Tabela 2.2 – Repetições dos pontos experimentais do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 26,01°C

FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
Amostra 1							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1184	0,1177	0,7639	1ª	0,9716	0,0284	0,0000
2ª	0,0618	0,1273	0,8109	2ª	0,9718	0,0282	0,0000
3ª	0,0623	0,1200	0,8177	3ª	0,9717	0,0283	0,0000
média	0,0808	0,1217	0,7975	média	0,9717	0,0283	0,0000
desvio padrão	0,0326	0,0050	0,0293	desvio padrão	0,0001	0,0001	0,0000
Amostra 2							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0720	0,1552	0,7727	1ª	0,9685	0,0315	0,0000
2ª	0,0812	0,1714	0,7473	2ª	0,9696	0,0304	0,0000
3ª	0,0753	0,1582	0,7665	3ª	0,9682	0,0318	0,0000
média	0,0762	0,1616	0,7622	média	0,9688	0,0312	0,0000
desvio padrão	0,0047	0,0086	0,0132	desvio padrão	0,0007	0,0007	0,0000
Amostra 3							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0500	0,2587	0,6913	1ª	0,9631	0,0369	0,0000
2ª	0,0800	0,2751	0,6449	2ª	0,9639	0,0361	0,0000
3ª	0,0331	0,2711	0,6958	3ª	0,9630	0,0370	0,0000
média	0,0544	0,2683	0,6773	média	0,9633	0,0367	0,0000
desvio padrão	0,0238	0,0086	0,0282	desvio padrão	0,0005	0,0005	0,0000
Amostra 4							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0943	0,4086	0,4971	1ª	0,9592	0,0408	0,0000
2ª	0,1041	0,4190	0,4768	2ª	0,9664	0,0336	0,0000
3ª	0,1075	0,4029	0,4896	3ª	0,9596	0,0404	0,0000
média	0,1020	0,4102	0,4878	média	0,9618	0,0382	0,0000
desvio padrão	0,0069	0,0082	0,0102	desvio padrão	0,0041	0,0041	0,0000
Amostra 5							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1242	0,6201	0,2557	1ª	0,9494	0,0506	0,0000
2ª	0,0987	0,6546	0,2466	2ª	0,9507	0,0493	0,0000
3ª	0,1245	0,6245	0,2510	3ª	0,9479	0,0521	0,0000
média	0,1158	0,6331	0,2511	média	0,9493	0,0507	0,0000
desvio padrão	0,0148	0,0188	0,0046	desvio padrão	0,0014	0,0014	0,0000
Amostra 6							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1125	0,7181	0,1694	1ª	0,9408	0,0592	0,0000
2ª	0,1428	0,6846	0,1726	2ª	0,9380	0,0620	0,0000
3ª	0,1335	0,6784	0,1881	3ª	0,9390	0,0610	0,0000
média	0,1296	0,6937	0,1767	média	0,9393	0,0607	0,0000

desvio padrão	0,0155	0,0213	0,0100	desvio padrão	0,0015	0,0015	0,0000
Amostra 7							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1890	0,7551	0,0560	1ª	0,9258	0,0742	0,0000
2ª	0,2336	0,7171	0,0494	2ª	0,9254	0,0746	0,0000
3ª	0,1828	0,7616	0,0556	3ª	0,9290	0,0710	0,0000
média	0,2018	0,7446	0,0536	média	0,9268	0,0732	0,0000
desvio padrão	0,0277	0,0240	0,0037	desvio padrão	0,0019	0,0019	0,0000

Tabela 2.3 – Repetições dos pontos experimentais do sistema água + fenol + tolueno na temperatura de 35,59°C

FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
Amostra 1							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1512	0,0672	0,7816	1ª	0,9776	0,0220	0,0005
2ª	0,1546	0,0667	0,7787	2ª	0,9774	0,0221	0,0005
3ª	0,1645	0,0660	0,7695	3ª	0,9770	0,0224	0,0006
média	0,1568	0,0666	0,7766	média	0,9773	0,0221	0,0005
desvio padrão	0,0069	0,0006	0,0063	desvio padrão	0,0003	0,0002	0,0001
Amostra 2							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1403	0,1481	0,7116	1ª	0,9651	0,0343	0,0006
2ª	0,1479	0,1456	0,7065	2ª	0,9662	0,0332	0,0006
3ª	0,1464	0,1458	0,7078	3ª	0,9660	0,0333	0,0006
média	0,1449	0,1465	0,7086	média	0,9658	0,0336	0,0006
desvio padrão	0,0040	0,0014	0,0027	desvio padrão	0,0006	0,0006	0,0000
Amostra 3							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1386	0,2475	0,6139	1ª	0,9589	0,0405	0,0006
2ª	0,1357	0,2482	0,6161	2ª	0,9587	0,0406	0,0007
3ª	0,1424	0,2459	0,6116	3ª	0,9603	0,0390	0,0007
média	0,1389	0,2472	0,6139	média	0,9593	0,0400	0,0007
desvio padrão	0,0034	0,0011	0,0023	desvio padrão	0,0009	0,0009	0,0000
Amostra 4							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1456	0,4045	0,4499	1ª	0,9530	0,0464	0,0006
2ª	0,1308	0,4136	0,4556	2ª	0,9502	0,0491	0,0007
3ª	0,1016	0,4242	0,4742	3ª	0,9533	0,0460	0,0007
média	0,1260	0,4141	0,4599	média	0,9522	0,0471	0,0007
desvio padrão	0,0224	0,0099	0,0127	desvio padrão	0,0017	0,0017	0,0001
Amostra 5							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1475	0,4455	0,4070	1ª	0,9488	0,0505	0,0007
2ª	0,1266	0,4612	0,4122	2ª	0,9488	0,0504	0,0008
3ª	0,1298	0,4566	0,4136	3ª	0,9504	0,0496	0,0000
média	0,1346	0,4544	0,4109	média	0,9493	0,0502	0,0005
desvio padrão	0,0112	0,0081	0,0034	desvio padrão	0,0009	0,0005	0,0004
Amostra 6							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1640	0,4965	0,3395	1ª	0,9427	0,0566	0,0007
2ª	0,0943	0,5557	0,3500	2ª	0,9445	0,0548	0,0007

3ª	0,1040	0,5596	0,3364	3ª	0,9445	0,0548	0,0007
média	0,1208	0,5373	0,3420	média	0,9439	0,0554	0,0007
desvio padrão	0,0377	0,0354	0,0071	desvio padrão	0,0010	0,0010	0,0000

Amostra 7

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1676	0,5638	0,2686	1ª	0,9406	0,0588	0,0006
2ª	0,1204	0,5902	0,2894	2ª	0,9413	0,0580	0,0007
3ª	0,1716	0,5529	0,2755	3ª	0,9424	0,0566	0,0009
média	0,1532	0,5690	0,2778	média	0,9414	0,0578	0,0008
desvio padrão	0,0285	0,0192	0,0106	desvio padrão	0,0009	0,0011	0,0002

Amostra 8

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1908	0,6573	0,1519	1ª	0,9323	0,0670	0,0007
2ª	0,1657	0,6780	0,1563	2ª	0,9334	0,0660	0,0006
3ª	-	-	-	3ª	-	-	-
média	0,1783	0,6676	0,1541	média	0,9328	0,0665	0,0007
desvio padrão	-	-	-	desvio padrão	-	-	-

Amostra 9

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2531	0,7155	0,0314	1ª	0,9186	0,0811	0,0003
2ª	0,2822	0,6782	0,0396	2ª	0,9171	0,0826	0,0004
3ª	0,2413	0,7123	0,0464	3ª	0,9208	0,0788	0,0004
média	0,2588	0,7020	0,0392	média	0,9188	0,0808	0,0004
desvio padrão	0,0210	0,0206	0,0075	desvio padrão	0,0019	0,0019	0,0001

Tabela 2.4 – Repetições dos pontos experimentais do sistema água + fenol + MIBC na temperatura de 26,01°C

FASE ORGÂNICA				FASE AQUOSA			
Amostra 1							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0108	0,0707	0,9185	1ª	0,9730	0,0012	0,0258
2ª	0,0178	0,0720	0,9102	2ª	0,9766	0,0012	0,0222
3ª	0,0000	0,0720	0,9280	3ª	0,9716	0,0013	0,0270
média	0,0095	0,0716	0,9189	média	0,9737	0,0013	0,0250
desvio padrão	0,0090	0,0008	0,0089	desvio padrão	0,0026	0,0001	0,0025
Amostra 2							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0000	0,1938	0,8062	1ª	0,9716	0,0029	0,0255
2ª	0,0052	0,1944	0,8004	2ª	0,9756	0,0027	0,0217
3ª	0,0000	0,1919	0,8081	3ª	0,9740	0,0032	0,0228
média	0,0017	0,1934	0,8049	média	0,9737	0,0029	0,0234
desvio padrão	0,0030	0,0013	0,0040	desvio padrão	0,0020	0,0002	0,0019
Amostra 3							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0422	0,3446	0,6132	1ª	0,9762	0,0073	0,0164
2ª	0,1545	0,3114	0,5342	2ª	0,9783	0,0070	0,0147
3ª	0,0000	0,3573	0,6427	3ª	0,9763	0,0081	0,0156
média	0,0656	0,3377	0,5967	média	0,9769	0,0075	0,0156
desvio padrão	0,0799	0,0237	0,0561	desvio padrão	0,0012	0,0006	0,0009
Amostra 4							
Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno

1ª	0,1142	0,4147	0,4711	1ª	0,9757	0,0132	0,0111
2ª	0,0702	0,4440	0,4857	2ª	0,9757	0,0137	0,0105
3ª	0,0000	0,4625	0,5375	3ª	0,9698	0,0155	0,0147
média	0,0615	0,4404	0,4981	média	0,9737	0,0142	0,0121
desvio padrão	0,0576	0,0241	0,0349	desvio padrão	0,0034	0,0012	0,0022

Amostra 5

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,0760	0,5158	0,4082	1ª	0,9707	0,0204	0,0089
2ª	0,1288	0,4946	0,3766	2ª	0,9750	0,0197	0,0053
3ª	0,0000	0,5495	0,4505	3ª	0,9689	0,0225	0,0086
média	0,0683	0,5200	0,4118	média	0,9715	0,0209	0,0076
desvio padrão	0,0648	0,0277	0,0371	desvio padrão	0,0031	0,0015	0,0020

Amostra 6

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,1324	0,6363	0,2314	1ª	0,9606	0,0358	0,0036
2ª	0,1444	0,6479	0,2078	2ª	0,9442	0,0480	0,0078
3ª	0,0000	0,7375	0,2625	3ª	0,9543	0,0418	0,0039
média	0,0922	0,6739	0,2339	média	0,9530	0,0419	0,0051
desvio padrão	0,0801	0,0554	0,0275	desvio padrão	0,0083	0,0061	0,0024

Amostra 7

Repetição	água	fenol	tolueno	Repetição	água	fenol	tolueno
1ª	0,2043	0,7356	0,0601	1ª	0,9436	0,0547	0,0017
2ª	0,2700	0,6791	0,0509	2ª	0,9394	0,0587	0,0019
3ª	0,1196	0,8029	0,0774	3ª	0,9361	0,0620	0,0019
média	0,1980	0,7392	0,0628	média	0,9397	0,0585	0,0018
desvio padrão	0,0754	0,0620	0,0135	desvio padrão	0,0037	0,0036	0,0001